CHEM. LIBRARY OCT 11 1921

1920/21. No. 10—12.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN
FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE UND E. v. MEYER

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, TH. CURTIUS, K. ELBS,
O. FISCHER, F. FOERSTER, B. RASSOW

NEUE FOLGE, BAND 101.

ZEHNTES BIS ZWÖLFTES HEFT.

LEIPZIG.
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.
DÖRRIENSTRASSE 16.

Bestellungen auf das „Journal" werden von allen Buchhandlungen und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Preis für Band 101 ℳ 50.—.
Nach dem Auslande in der Währung des betr. Landes.

Inhalt.

Seite

Mitteilung aus dem organischen Laboratorium der Technischen Hochschule Aachen.

J. Bredt und Aug. Goeb: Über das p-Diketocamphan und die Konstitution des Schrötterschen Oxycamphers 273

Ragnar Söderquist: Über optisch-aktive 1-Amino-1,2-diphenyläthane 293

Ernst Stern: Über vegetabilische Holzleime 308

E. Bamberger: Bemerkungen zur Umlagerung der Nitroparaffine . . 328

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Technischen Hochschule zu Karlsruhe.

Hartwig Franzen und Irene Rosenberg: Über Umsetzungsbeeinflussungen durch Substituenten. 5. Mitteilung: Über den Einfluß von Chlor und Brom auf die Umsetzungsgeschwindigkeit des Benzylchlorids mit Natriumäthylat 333

Mitteilung aus dem allgem. chemischen Institut der Universität Göttingen.

Heinrich Remy: Über die Einwirkung von Salzsäure auf die Tetroxyde des Rutheniums und des Osmiums 341

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekannt gegeben werden.

Manuskripte sind zu senden an den
Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig, Dörrienstr. 16.

Über das p-Diketocamphan und die Konstitution des Schrötterschen Oxycamphers;

von

J. Bredt und **Aug. Goeb.**

[Mitteilung aus dem organ. Laboratorium der Techn. Hochschule Aachen.]

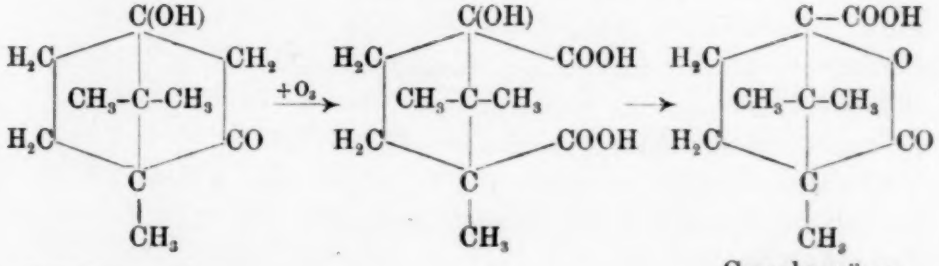
(Eingegangen am 4. Dezember 1920.)

Hugo Schrötter[1]) gewann durch Einwirkung von Chromsäure in Eisessiglösung auf das Gemenge von Bornylacetat und Isobornylacetat, welches durch Reduktion des Camphers entstanden war, einen Körper, der zwei Atome Wasserstoff weniger und ein Atom Sauerstoff mehr enthielt als das Bornylacetat, also der summarischen Formel $C_{12}H_{18}O_3$ entsprach.

Durch Verseifen mittels Kalilauge gelangte er zu einem Oxycampher von der Formel $C_{10}H_{16}O_2$.

Da die Untersuchung von Schrötter weit zurückliegt — sie fällt in das Jahr 1881 — und die Konstitution des Camphers damals noch unaufgeklärt war, so konnte Schrötter keinen Einblick in den molekularen Bau seines neuen Stoffes gewinnen.

Er will durch Oxydation mittels HNO_3 aus seinem Oxycampher Camphansäure in geringen Mengen erhalten haben, was unter Zugrundelegung der von Bredt aufgestellten Camphansäureformel[2]) auf folgenden Vorgang schließen ließe:

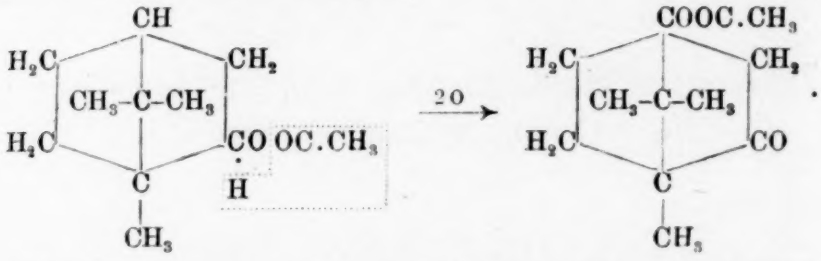


Camphansäure

[1]) H. Schrötter, Wiener Monatsh. 2, 224 (1881).

[2]) Ber. 27, 2097 (1894).

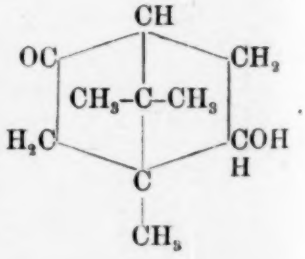
Bei Annahme dieser Konstitutionsformel für den Schrötterschen Oxycampher würde sich seine Bildungsweise folgendermaßen veranschaulichen lassen:



Der Vorgang wäre also so zu deuten, daß ein O-Atom sich zwischen das tertiäre Kohlenstoffatom und das H-Atom schiebt, und die Acetylierung der so entstandenen Hydroxylgruppe sekundär erfolgt, während gleichzeitig die ursprüngliche Acetylgruppe des Bornylacetats und das am gleichen Kohlenstoff stehende H-Atom aboxydiert wird.

Die Erklärung des Vorganges erscheint aber gezwungen und unwahrscheinlich.

Es stellte sich auch heraus, daß bei der Oxydation des Oxycamphers überhaupt keine Camphansäure auftritt. Alle in dieser Absicht ausgeführten Salpetersäureoxydationen führten, selbst bei systematischer Modifizierung der Bedingungen, bei Anwendung von reinem Oxycampher in keinem Fall auch nur zu den geringsten Mengen Camphansäure. Als einzig faßbares Produkt konnte neben mehr oder weniger braungefärbten, harzigen Sirupen Oxalsäure isoliert werden. Die sonst bei der Oxydation des Camphers und seiner Derivate auftretenden Oxydationsprodukte, wie Camphersäure, Camphansäure und Camphoronsäure, konnten nicht nachgewiesen werden. Da die Oxydation stets auf eine Sprengung und einen vollständigen Abbau des Moleküls hinauslief, erscheinen andere Konstitutionsmöglichkeiten als näherliegend. Es gelang, aus dem chemischen und optischen Verhalten des Oxycamphers den Schluß auf nebenstehende Konstitution mit großer Sicherheit zu ziehen.



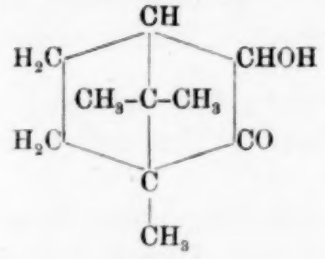
Diese Konstitutionsformel soll auch den ferneren Betrachtungen zugrunde gelegt werden.

Der Oxycampher enthält zweifellos eine Hydroxylgruppe, was durch seine Acetylierbarkeit erwiesen ist (Acetat des Oxycamphers, Schmp. 76—77°).

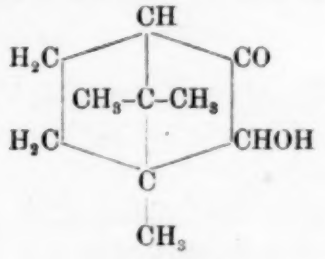
Die Carbonylgruppe wurde bereits von Weiland[1]) durch die Bildung des Semicarbazons des Oxycamphers als sicher erwiesen (Oxycamphersemicarbazon, Schmp. 222—224°).

Da es gelang, durch Oxydation mittels Chromsäure den Oxycampher zu einem Diketon (Schmp. 206,5—207°) zu oxydieren, ihn also als sekundären Alkohol zu charakterisieren, bleiben nur folgende vier Möglichkeiten der Stellung von Carbonyl- zur Hydroxylgruppe im Camphermolekül zu diskutieren:

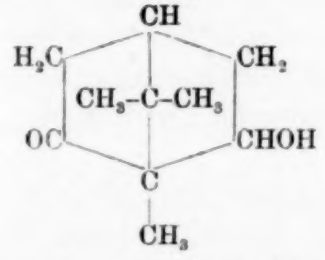
I



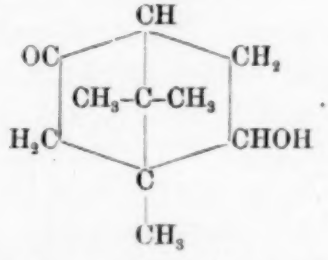
II



III



IV

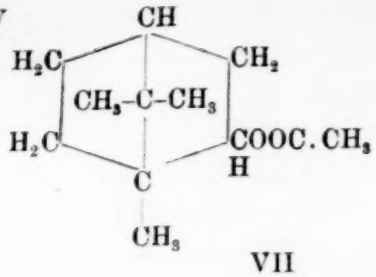


Nr. I stellt den Manasseschen Oxycampher, Nr. II den Schmiedebergsche Oxycampher dar, die sich in ihrem Verhalten beide wesentlich vom Schrötterschen Oxycampher unterscheiden. Es bleiben also nur noch die Möglichkeiten III u. IV.

Faßt man den Oxycampher als Borneolderivat nach Formel III oder IV auf, also als Borneol, in dem in meta- oder para-Stellung zur CHOH-Gruppe die beiden H-Atome des Methylens durch ein O ersetzt sind, so erklärt sich auch der Bildungsvorgang bedeutend einfacher und ungezwungener. Bei der Annahme, daß diese Sauerstoffsubstitution in p-Stellung erfolge, würde sich die Bildungsweise durch folgende Gleichung veranschaulichen:

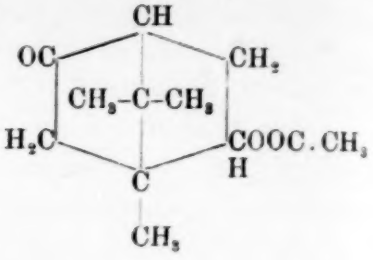
[1]) Weiland, Aufzeichn. über Arbeiten im organ. Inst. der Techn. Hochschule Aachen.

V



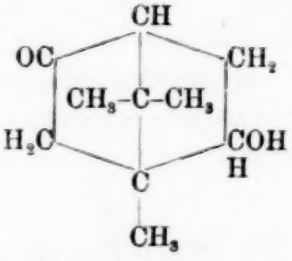
$\xrightarrow{+2O}$

VI



$\xrightarrow{HOH}$

VII



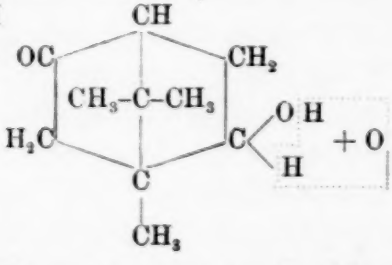
Ein Aboxydieren oder Verschieben der Acetylgruppe braucht dabei nicht wie bei der vorher gegebenen Erklärung angenommen zu werden.

Nach den beiden allein möglichen Konstitutionen III und IV wäre der Oxycampher als ein sekundärer Ketoalkohol (Ketol) aufzufassen. Die Anwesenheit einer Carbonylgruppe im Oxycampher wurde durch die Bildung des Semicarbazons bewiesen, welches als weißer, gut krystallisierender Niederschlag vom Schmp. 222—224° ausfällt.

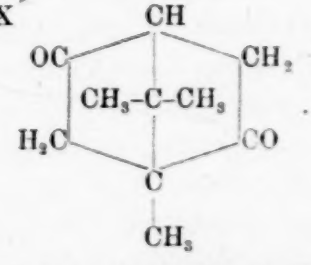
Die Hydroxylgruppe ist durch die Acetylierbarkeit des Oxycamphers charakterisiert. Der gut krystallisierende Acetyloxycampher schmilzt rein bei 76—77° (Schrötter 69°).

Wenn der Oxycampher tatsächlich als sekundärer Alkohol anzusprechen ist, so muß aus ihm durch vorsichtige Oxydation ein Keton werden; da im Molekül bereits eine Carbonylgruppe vorhanden ist, so müßte sich also ein Diketon bilden:

VIII



IX



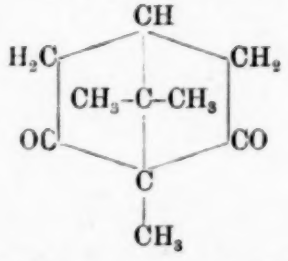
Dieses zu erwartende Diketon wurde tatsächlich in Form eines gut krystallisierenden, weißen Körpers vom Schmp. 206,5 bis 207° erhalten und damit die Natur des Oxycamphers als

sekundären Alkohol bewiesen. Der Oxycampher ist als hydroxylhaltiger Körper in Pentan schwer löslich, während das Diketon leicht löslich ist. Um in diesem Körper beide Carbonylgruppen zu identifizieren, wurde das Disemicarbazon dargestellt, welches in Form eines weißen, krystallinen Pulvers ausfällt und bei 262° noch nicht schmilzt.

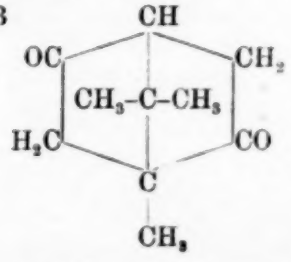
Beweis für die Stellung der beiden Carbonylgruppen im Diketon.

Über die Stellung der beiden Carbonylgruppen im Diketon, die natürlich auch für den Bau des Oxycamphermoleküls bestimmend ist, gibt folgende Überlegung Aufschluß:

A



B



Bei dem symmetrischen Bau der Formel A, in der die beiden Carbonylgruppen die m-Stellung zueinander einnehmen, müßte das Diketon optisch inaktiv sein, da kein asymmetrisches Kohlenstoffatom vorhanden ist. Ist also das entstandene Diketon optisch aktiv, so ist der symmetr. Bau ausgeschlossen; es bleibt dann nur die Möglichkeit, daß die beiden CO-Gruppen in p-Stellung stehen (Formel B). Während einerseits eine optische Inaktivität die symmetrische Stellung wahrscheinlich erscheinen ließe, sie aber nicht zwingend bewiese, da auch optische Inaktivität durch Racemisierung eingetreten sein könnte, würde andererseits eine optische Aktivität unbedingt den Molekülbau wie unter II angegeben erfordern:

Die optische Untersuchung zeigte folgendes Ergebnis:

Borneol	$[\alpha]_D = +\ 37{,}20°$
Bornylacetat	$[\alpha]_D = +\ 41{,}44°$
Oxycampher	$[\alpha]_D = +\ 71{,}26°$
Acetyloxycampher	$[\alpha]_D = +\ 87{,}44°$
Paradiketocamphan (Diketon) . .	$[\alpha]_D = +\ 103{,}42°$

Alle in obiger Reihenfolge von uns erhaltene Substanzen zeigen optische Aktivität. Da auch das Diketon optisch

aktiv ist, kann mit Sicherheit auf die p-Stellung der CO-Gruppe geschlossen werden. Demnach ist also dem Oxycampher die Konstitution eines p-Ketoborneols (Formel IV) zuzuschreiben.

Im Oxycampher und im Diketon ist das Campherskelett noch vorhanden.

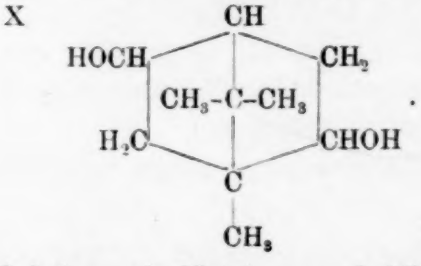
Es war von vornherein ziemlich unwahrscheinlich, daß bei den verhältnismäßig milden Reaktionen, die zum Oxycampher und zum Diketon führten, gleichzeitig tiefgreifende Veränderung des Camphermoleküls stattfinden würde. Um sowohl im Diketon als auch im Oxycampher das Vorhandensein des Campherskeletts zu beweisen, wurden beide Körper in Form ihrer Semicarbazone nach der vorzüglichen Methode von Kishner-Wolff[1]) reduziert.

Nach der Behandlung des Disemicarbazons des Diketons mit Natriumäthylat im Rohr bei 200° konnte mit Wasserdämpfen ein Kohlenwasserstoff abgetrieben werden, der als Camphan identifiziert wurde. Schmp. 156°, Sdp. ca. 160° optisch inaktiv.

In gleicher Weise wurde das Oxycamphersemicarbazon nach Wolff behandelt, eine Reduktion, die auch noch insofern von Interesse ist, als hierbei eine vorhandene Hydroxylgruppe unverändert aus der Reduktion hervorgeht. Diese Reduktion erfolgte ebenso glatt und quantitativ wie die vorher beschriebene. Wir erhielten reines Borneol.[2]) Schmp. 203—204°; Sdp. 210—211°.

Bildung eines Glykols aus dem Oxycampher.

Es stand zu erwarten, daß sich der Oxycampher zu einem Glykol von folgender Form reduzieren lassen würde:



Durch Reduktion mit Natrium und Alkohol in der Siedehitze gelang es, dieses Glykol zu erhalten. Es gleicht in seinem

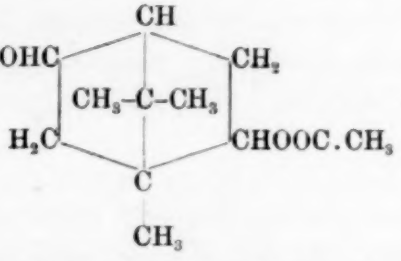
[1]) Wolff, Ann. Chem. **394**, 156 (1912).

[2]) Die optische Drehung dieses wiedergewonnenen Borneols war fast die gleiche wie die vom Ausgangsmaterial (vgl. S. 288).

Verhalten ganz dem Oxycampher, krystallisiert gut und zeigt den Schmp. 233—234°.

Durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid konnten beide OH-Gruppen acetyliert werden, wodurch ein Diacetat folgender Form entstand:

XI



Dieses Diacetat bildet eine ölige Flüssigkeit, die auch in sorgfältig gereinigtem Zustande nach längerem Stehen nicht erstarrte. Sie zeigte einen Sdp. 151,5° bei 15 mm.

Bei den Reduktionsversuchen zeigte sich, daß die beiden Carbonylgruppen im Diketon sich insofern anders als die beiden CO-Gruppen im Campherchinon verhalten, als keine von ihnen durch eine größere Reaktionsfähigkeit ausgezeichnet zu sein scheint. Manasse[1]) gelang es, mittels Zinkstaub in saurer Lösung die β-ständige Carbonylgruppe des Campherchinons zu reduzieren, während unter diesen Bedingungen die α-ständige Carbonylgruppe nicht reagierte.

Bei der isomeren Paraverbindung, welche fortan p-Diketocamphan benannt sein möge, da ihre Farblosigkeit keine Berechtigung gibt, den Körper als p-Campherchinon zu bezeichnen, scheint nascierender Wasserstoff in saurer Lösung auf keine der beiden Carbonylgruppen einzuwirken. Bei der alkalischen Reduktion dagegen mit Natrium und Alkohol entsteht das vorhin erwähnte Glykol.

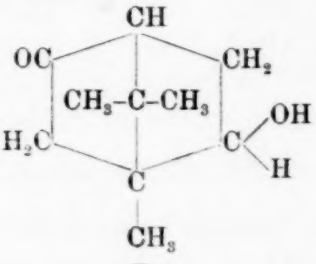
Der Oxycampher das Gemisch zweier Stereoisomeren.

Von Weiland wurde bereits im hiesigen Laboratorium versucht, Isobornylacetat in gleicher Weise wie Bornylacetat zu oxydieren, ohne daß er dabei nennenswerte Mengen Oxydationsprodukt fassen konnte. Wir erhielten ebenfalls bei der Chromsäure–Eisessig-Oxydation des Isobornylacetats neben

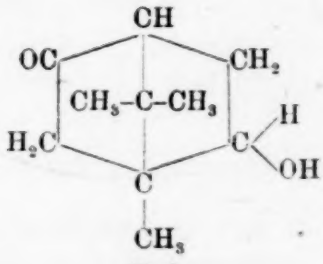
[1]) Manasse, Ber. 30, 662 (1897); 35, 3823 (1902).

Campher nur Spuren eines dickflüssigen Öles, welches nach wochenlangem Stehen und auch auf Einimpfen eines Acetyloxycampherkrystalls nicht erstarrte. Dieses höchst merkwürdige, verschiedene Verhalten dieser beiden stereoisomeren Körper gegenüber Chromsäure–Eisessig erklärt sich vielleicht so, daß das Isobornylacetat analog der leichten Wasserabspaltung aus Isoborneol leicht Essigsäure abspaltet, und das entstehende Camphen zu Campher oder zu Kohlensäure und zu Wasser oxydiert wird.

Auch im Schrötterschen Oxycampher scheint ein Gemisch von zwei stereoisomeren Körpern vorzuliegen. Vorwiegend entsteht der Körper, der dem Borneol entspricht, neben sehr wenig der Isomodifikation. Für eine derartige Mischung sprachen Unregelmäßigkeiten im Schmelzpunkt bei verschiedenen Darstellungen. Die Schmelzpunkte schwankten zwischen 238—246°, waren nie ganz scharf und ließen stets eine geringe Zersetzung erkennen. Schrötter gibt sogar als Schmelzpunkt 248—249° an. Durch Behandlung mit Chlorzink nach Bertram-Walbaum[1]) entstand ein Oxycampher vom Schmp. 237,5—238°, der ohne die geringste Zersetzung scharf bei der angegebenen Temperatur schmolz und bereits bei 237° wieder erstarrte. Derselbe Schmelzpunkt wurde erhalten, wenn möglichst reiner Acetyloxycampher nach scharfem Abpressen auf Tonscherben noch zweimal aus Alkohol umkrystallisiert und dann verseift wurde. Der von Schrötter dargestellte Oxycampher vom Schmp. 248—249° ist demnach das Gemisch dieser beiden Stereoisomeren:



Exo



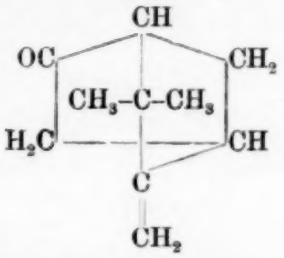
Endo

Die Exoform, dem Borneol entsprechend, kann durch Chlorzinkbehandlung leicht isoliert werden.

---

[1]) Dies. Journ. [2] **49**, 1 (1894).

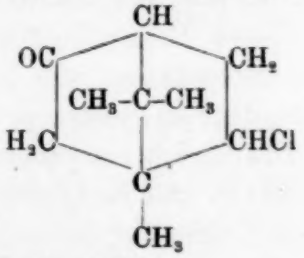
Nach diesem Ergebnis lag es nun nahe, die Wasserabspaltung aus dem Oxycampher zu erzwingen, um auf diese Weise zu einem Ketocamphen von folgender Konstitution zu gelangen:



In dieser Absicht wurde der Oxycampher nach Wallach[1]) gemäß der Camphenherstellung aus Borneol einer Natriumbisulfatschmelze im Rohr unterworfen. Die erwartete Wasserabspaltung trat aber nicht ein, sondern es wurden neben unverändertem Oxycampher nur harzige Produkte erhalten. Der zurückgewonnene Oxycampher zeigte den Schmp. 242—243° unter geringer Zersetzung, was wohl darauf zurückzuführen ist, daß wieder ein geringer Teil des Oxycamphers durch diese Behandlung in die Isomodifikation überführt wurde.

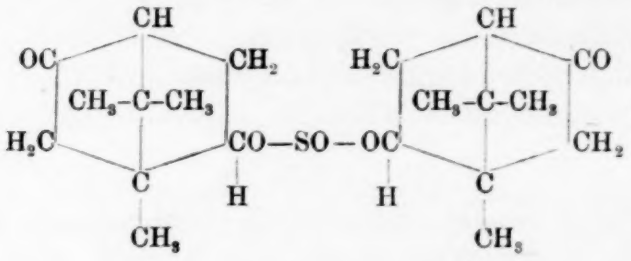
Versuch zum Ersatz der OH-Gruppe im Oxycampher durch Halogen.

Man sollte annehmen, daß sich die Hydroxylgruppe im Oxycampher wie die OH-Gruppe im Borneol verhält. Infolge der Anwesenheit der Carbonylgruppe im Molekül scheint die Hydroxylgruppe aber bedeutend fester gebunden zu sein, während das H-Atom derselben merkwürdig locker zu sitzen scheint. So konnte mit rauchender Jodwasserstoffsäure im Rohr selbst bei 100° kein Ersatz der Hydroxylgruppe durch Jod oder Reduktion des Oxycamphers zu β-Campher erreicht werden; während bei dem Versuch, mittels Thionylchlorid die OH-Gruppe durch Chlor zu ersetzen, sich nicht das zu erwartende Oxycampherchlorid



[1]) Ann. Chem. **230**, 239 (1886).

bildete, sondern durch Zusammentritt von zwei Molekülen Oxycampher mit einem Molekül Thionylchlorid unter Austritt von zwei Molekülen Salzsäure der Schwefligsäureester des Oxycamphers entstand, dem folgende Konstitutionsformel zukommt:



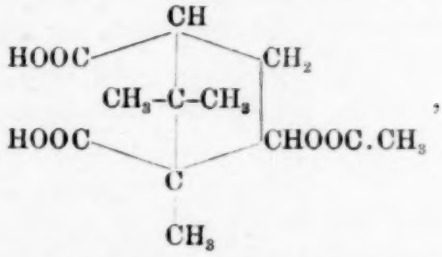
Dieser Ester schmilzt bei 187°; er krystallisiert in seidenglänzenden Nadeln und zeigt ein außerordentlich großes Krystallisationsvermögen.

Eine ähnliche Erscheinung trat bei der Behandlung des Oxycamphers mit Phosphorpentachlorid in der Kälte ein. Auch hier bildet sich neben kleineren Mengen Chlorid hauptsächlich wohl aus dem entstehenden Phosphoroxychlorid ein halogenfreier, phosphorhaltiger Körper, der gut krystallisiert und mit Sicherheit als Phosphorsäureester des Oxycamphers angenommen werden kann. Es schmilzt höher als 260° und wurde, da er zu sehr aus dem Rahmen der Arbeit hinausfällt, nicht weiter untersucht.

Leider gelang es nicht, den bei der Behandlung des Oxycamphers mit Phosphorpentachlorid erhaltenen chlorhaltigen Körper als Oxycamphermonochlorid zu identifizieren. Da wegen seiner leichten Löslichkeit in allen organischen Lösungsmitteln ein Umkrystallisieren aussichtslos erschien, mußte auf eine Charakterisierung durch Schmelzpunkt und Chlorbestimmung verzichtet werden. Das erhaltene Produkt war ein eigentümlich aromatisch riechender Körper und stellte eine weiße krystalline Masse mit geringen öligen Beimengungen dar. Das Chlorid ist übrigens nicht so unbeständig, wie man erwarten könnte, da es mit Wasser, in dem es unlöslich ist, erst bei ca. 40° Salzsäure abspaltet. Um Reduktionsversuche mit Natrium und Alkohol oder mit Zinkstaub und Essigsäure durchzuführen, um so zum β-Borneol oder β-Campher zu gelangen, waren die zur Verfügung stehenden Mengen zu gering.

Oxydation des Acetyloxycamphers.

Die Oxydation des Acetyloxycamphers wurde in der Absicht vorgenommen, durch Schützen der Hydroxylgruppe durch Acetylieren den Campherring eventuell bei Anwendung ganz verdünnter HNO_3 nur einseitig aufzuspalten, um so zu einer acetylierten, zweibasischen Oxysäure zu gelangen. Das Ergebnis der Oxydation war nicht die zu erwartende Säure,



sondern das bereits bekannte p-Diketocamphan. Es war also trotz der sauren Lösung Verseifung eingetreten, und sekundär Oxydation der CHOH-Gruppe zur Carbonylgruppe erfolgt.

Experimenteller Teil.

Inhaltsverzeichnis: I. Oxycampher 283. a) Darstellung von aktivem Bornylacetat 283. b) Oxydation des aktiven Bornylacetats zu Acetyloxycampher 284. c) Semicarbazon des Acetyloxycamphers 285. d) Verseifen des Acetyloxycamphers 285. e) Oxycampherpenylurethan 286. f) Oxycamphersemicarbazon 286. g) Oxydation des Oxycamphers mit HNO_3 287. h) Reduktion des Oxycamphersemicarbazons zu Borneol 287. — II. p-Diketocamphan 288. a) Darstellung des p-Diketocamphans 288. b) Disemicarbazon des p-Diketocamphans 288. c) Reduktion des p-Diketocamphans nach Wolff 289. — III. p-Dioxycamphan 290. a) Darstellung des p-Dioxycamphans 290. b) Diacetat des p-Dioxycamphans 290. — IV. Versuch zur Wasserabspaltung aus Oxycampher durch Chlorzink 291. — V. Versuch zum Ersatz der OH-Gruppe durch Halogen 291. a) Oxycampher und Thionylchlorid 291; α) Schwefligsäureester des Oxycamphers; β) Semicarbazon des Schwefligsäureesters. b) Oxycampher und Phosphorpentachlorid 292.

I. Oxycampher.

a) Bornylacetat (Formel V).

50 g Borneol $[\alpha]_D = +37{,}2^0$ und 40 g Essigsäureanhydrid werden zwei Stunden am Rückflußkühler im Ölbad auf 145°

erhitzt. Im Vakuum fraktioniert, geht bei 10 mm und 99—100° Innentemperatur das reine Bornylacetat über.

Ausbeute: 61,5 g = 90% der Theorie.

b) Oxydation des Bornylacetats zu Acetyloxycampher (Formel VI).

Hierbei wurde nach dem Verfahren von Schrötter[1]) gearbeitet. Durch eine große Zahl systematischer Versuche wurden die günstigsten Bedingungen zur Bildung des Acetyloxycamphers wie folgt ermittelt. 20 g Bornylacetat wurden in 30 g Eisessig gelöst. Es wurden mit 50 g Chromsäure 120 g Eisessig durch Zugabe in kleinen Anteilen im Verlauf von etwa 30 Minuten bei 140° energisch oxydiert. Die Ausbeute wird am besten, wenn die Masse stets in möglichst gleichmäßigem Aufschäumen erhalten wird. Während der Reaktion muß energisch gerührt werden. Nach Zugabe der Chromsäure muß noch so lange weiter erhitzt und gerührt werden, als noch eine Kohlensäureentwicklung bemerkbar ist. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsgemisch in 1000 ccm Wasser gegossen, mit Soda neutralisiert und ausgeäthert.

Die nach Abdestillieren des getrockneten Äthers hinterbleibende ölige Flüssigkeit besteht aus einem Gemenge von Campher, Bornylacetat und Acetyloxycampher. Im Vakuum destilliert, ging bei 10 mm und 134—136° Innentemperatur der Acetyloxycampher über, der rein sehr bald krystallinisch erstarrt.

Ausbeute: 30—40% der Theorie, sie schwankt oft ohne ersichtlichen Grund ganz bedeutend.

Aus Alkohol zweimal umkrystallisiert, schmolz der Acetoxycampher bei 76—77°.

0,2308, 0,2565 g gaben 0,5785, 0,6456 g CO_2 u. 0,1798, 0,1998 g H_2O.

$C_{12}H_{18}O_3$. Gef. f. C (68,57) — 0,17; + 0,08%.
H (8,57) + 0,15; + 0,16 „.

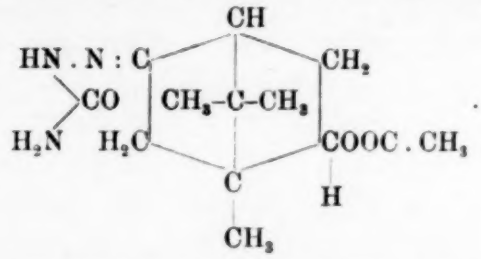
2,000 g Acetyloxycampher in 10,000 g Äthylalkohol, spez. Gew. 0,8103.

$[\alpha]_D^{13°} = 87,44°$.

---

[1]) A. a. O. Schrötter hat ein Gemenge von Bornylacetat und Isobornylacetat der Oxydation unterworfen, da er reines Bornylacetat noch nicht kannte. Es ist bisher nicht gelungen, aus Isobornylacetat Acetyloxycampher zu erhalten.

c) Semicarbazon des Acetyloxycamphers,



Das Semicarbazon des Acetyloxycamphers wurde nach Tiemann[1]) dargestellt. 2 g Acetyloxycampher, 1,5 g Semicarbazidchlorhydrat und 1,2 g Kaliumacetat wurden in 20 ccm Wasser eingetragen und so viel Alkohol hinzugefügt, bis klare Lösung erfolgte. Nach einstündigem Erwärmen am Rückflußkühler auf dem Wasserbade wurde die Lösung sich selbst überlassen. Das Semicarbazon schied sich in feinen Nädelchen ab und wurde abgenutscht. Aus Alkohol umkrystallisiert, schmolzen sie bei 248° unter geringer Zersetzung. Eine Stickstoffbestimmung ergab:

0,1551 g gaben 20,8 ccm N bei 16° und 765 mm.

$C_{13}H_{21}O_3N_3$. Gef. f. N (15,73) + 0,01 %.

d) Verseifen des Acetyloxycamphers zu Oxycampher (Formel VII).

5 g Acetyloxycampher wurden mit 12 g K_2CO_3 in 100 ccm Wasser unter heftigem Rühren eine Stunde auf dem Wasserbade bei Siedetemperatur gehalten. Die Lösung färbte sich hierbei etwas braun. Nach dem Erkalten krystallisierte der Oxycampher aus und wurde mit Äther ausgeschüttelt. Nach Abdestillieren des getrockneten Äthers hinterblieb der Oxycampher in prächtigen Krystallen. Aus Wasser umkrystallisiert, schwankten die Schmelzpunkte zwischen 238—246°.

0,3159 g gaben 0,8291 g CO_2 und 0,2646 g H_2O.

$C_{10}H_{16}O_2$. Gef. f. C (71,43) + 0,2 %.
H (9,37) − 0,16 „.

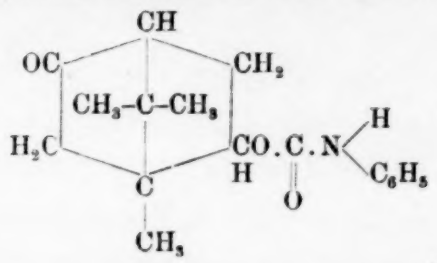
0,3273 g Oxycampher in 5,000 g Alkohol, spez. Gew. 0,8103.

$[\alpha]_D^{14,5°} = 71,26°$.

---

[1]) Ber. 28, 2191 (1895).

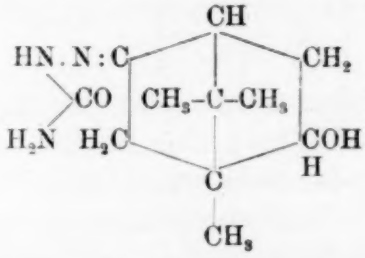
e) Oxycampherphenylurethan,



Etwa 2 g Oxycampher wurden in wenig absolutem Äther gelöst und mit 2 g Phenylisocyanat in einem mit Chlorcalciumrohr verschlossenen Kolben 14 Tage stehen gelassen. Das Urethan schied sich nach teilweisem Verdunsten des Äthers in seidenglänzenden Nadeln ab, die sich zu büschelförmigen Aggregaten vereinigten. Das Urethan zeigt eine überaus geringe Krystallisationskraft. Gleichgültig, aus welchem Lösungsmittel zur Abscheidung gebracht, erstarrte es erst nach 2—3 Wochen vollständig.

Da eine Reinigung durch Umkrystallisieren ausgeschlossen war, wurde auf eine Stickstoffbestimmung verzichtet. Der Schmelzpunkt wurde zu ungefähr 110° ermittelt.

f) Oxycamphersemicarbazon,



Das Semicarbazon des Oxycamphers wurde nach Tiemann jedoch in wäßriger Lösung dargestellt. 2 g Oxycampher, 1,5 g Semicarbazidchlorhydrat wurden in 20 ccm Wasser gelöst und auf dem Wasserbade eine Stunde lang erhitzt. Am anderen Tage hatte sich das Semicarbazon in feinen Nädelchen abgeschieden, die in Alkohol löslich, aber in Wasser unlöslich waren. Aus wäßrigem Alkohol umkrystallisiert, schmolzen sie bei 222—224° unter Zersetzung.

0,1585 g gaben 25,2 ccm N bei 16° und 765 mm.

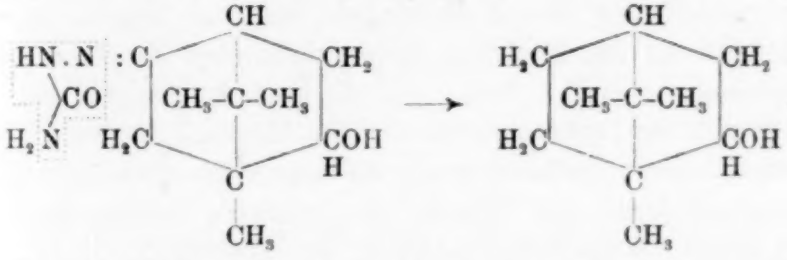
$C_{11}H_{19}O_2N_3$. Gef. f. N (18,67) — 0,02 %.

g) Oxydation des Oxycamphers mittels HNO_3.[1])

2 g Oxycampher wurden mit 12 g Salpetersäure vom spez. Gew. 1,185 auf dem Wasserbade am Rückfluß erhitzt. Das Auftreten von Stickoxyden ließ auf eine energische Reaktion schließen.

Als nach Abdestillieren einer Probe im Vakuum nach etwa 40—50 Minuten nur noch Spuren von Oxycampher mit den Wasserdämpfen übergingen, wurde im Vakuum eingeengt. Aus dem so erhaltenen Sirup krystallisierte nach mehrtägigem Stehen als einzig faßbares Produkt Oxalsäure, welche durch ihr Calciumsalz von dem nach Fettsäuren riechenden klebrigen Sirup getrennt werden konnte.

h) Reduktion des Oxycamphers zu Borneol[2]),



Zur Reduktion des Oxycamphers wurde die vorzügliche Methode von Wolff[2]) angewandt und wie folgt verfahren. Im Schießrohr wurde zunächst Natriumäthylat aus 1 g Natrium und 10 g Alkohol hergestellt. Nach Hinzufügen von 2 g Oxycamphersemicarbazon wurde das Rohr zugeschmolzen. Da durch den starken Innendruck mehrere Rohre platzten, wurde beim Erhitzen stufenweise vorgegangen und, bei 125° beginnend, die Temperatur nach jedesmaligem Abkühlen und Öffnen des Rohres um 25° gesteigert und 2 Stunden beibehalten. Als nach zweistündigem Erhitzen auf 200° der Rohrinhalt noch starken Druck zeigte, wurde nochmals 2 Stunden dieselbe Temperatur beibehalten. Es war kein Druck mehr vorhanden, und der Rohrinhalt wurde mit Wasserdämpfen destilliert, wodurch das gebildete Borneol abgetrieben wurde. Es wurde auf einem Tonteller abgepreßt und getrocknet. Schmp. 204°.

[1]) Schrötter, a. a. O. [2]) Wolff, Ber. 39, 156 (1912).

0,2122 g gaben 0,6044 g CO_2 und 0,2238 g H_2O.

$C_{10}H_{18}O$. Gef. f. C (77,92) −0,22 %.
H (11,68) +0,38 „.

0,058 g Substanz in 2,205 g Alkohol, spez. Gew. 0,8113, drehten im 0,25 dcm-Rohr +0,19°.

$$[\alpha]_D^{15°} = +35{,}61°.$$

Das von uns als Ausgangsmaterial verwandte Borneol (S. 283 unten) zeigte eine spezifische Drehung $[\alpha]_D = +37{,}2°$.

II. Paradiketocamphan.

a) Darstellung des Diketons (Formel IX).

2—5 g Oxycampher wurden mit 35 ccm Wasser und 10 g CrO_3 in ein Kölbchen mit Rückflußkühler gebracht. Sofort trat eine heftige Reaktion auf, die unter Dunkelfärbung der Chromsäurelösung den Kolbeninhalt fast zum Sieden brachte. Nach Abflauen der Reaktion wurde noch eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Nach gründlichem Ausäthern und Abdestillieren des getrockneten Äthers hinterblieb das Diketon als eine schön krystallisierende Substanz, die nach einmaligem Umkrystallisieren aus Wasser den scharfen Schmp. 206,5 bis 207° zeigte. Ausbeute: ca. 80 % der Theorie

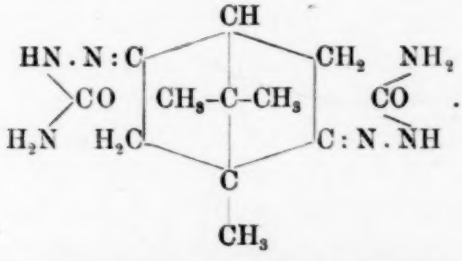
0,2152 g gaben 0,5690 g CO_2 und 0,1646 g H_2O.

$C_{10}H_{14}O_2$. Gef. f. C (72,28) −0,16 %.
H (8,43) +0,15 „.

0,1945 g Diketon in 5,000 g Alkohol, spez. Gew. 0,8103, drehten bei 13,5° im dcm-Rohr +1,63°.

$$[\alpha]_D^{13,5°} = +103{,}42°.$$

b) Disemicarbazon des Diketons,



Bei der Darstellung des Disemicarbazons wurde genau wie bei der Darstellung des Oxycamphersemicarbazons verfahren. 2 g Diketon, 3 g Semicarbazidchlorhydrat und 2,4 g

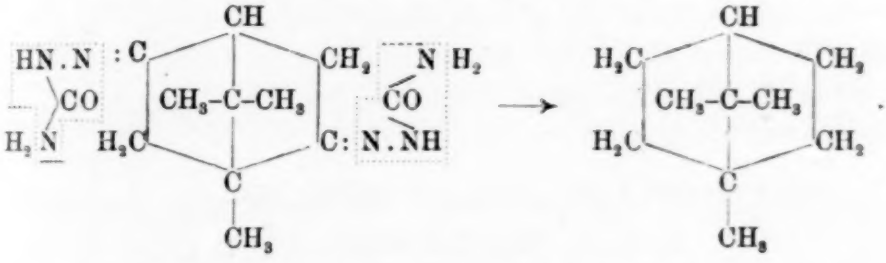
Kaliumacetat wurden mit so viel Wasser versetzt, daß gerade Lösung eintrat. Nach einstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade wurde die Lösung über Nacht sich selbst überlassen. Am anderen Morgen hatte sich das Disemicarbazon in schönen Krystallnädelchen abgeschieden. Es wurde durch Auskochen mit etwas Äthylalkohol gereinigt.

Schmp. höher als 262°.

0,1136 g gaben 28,8 ccm N bei 14° und 763 mm.

$C_{12}H_{20}N_6O_2$. Gef. f. N (30,0) −0,06 %.

c) Reduktion des Diketons zum Camphan.



Die Reduktion verläuft glatt und nahezu quantitativ nach Wolff. 1 g Disemicarbazon wurde mit 1 g Natriumäthylat im Rohr stufenweise erhitzt, da bei dem starken Druck der sechs freiwerdenden N-Atome mehrere Rohre sprangen. Es wurde je 2 Stunden auf 120°, 150°, 180° und 200° erhitzt und nach jedesmaligem Erkalten geöffnet. Bei 120° war noch kein Druck wahrnehmbar, während bei 150° schon starker Druck auftrat; bei 180° wurde ganz gewaltiger Druck festgestellt. Hier scheint die Hauptumsetzung stattzufinden. Nach zweistündigem Einhalten einer Temperatur von 200° zeigte sich beim Öffnen noch starker Druck. Nach nochmaligem Erhitzen auf 200° fand keine weitere Reaktion mehr statt. Der Rohrinhalt wurde mit Wasser herausgespült und einer kurzen Wasserdampfdestillation unterworfen, bei welcher das Camphan sofort überging. Nach schnellem und gründlichem Abpressen auf einem Tonteller wurde es über Natrium destilliert.

Sdp. 160°; Schmp. 156°.

Gegen ein aus Pinenhydrochlorid hergestelltes Präparat Camphan zeigte es bei der Mischprobe keine Depression.

III. p-Dioxycamphan (Formel X).

a) Darstellung.

2 g Oxycampher wurden in 20 g Äthylalkohol gelöst und am Rückflußkühler schnell 2 g sauberes Natrium eingetragen. Gegen Ende der Reaktion wurde durch Erwärmen unterstützt. Das Reaktionsgemisch färbte sich wohl infolge von gebildeten Polymerisationsprodukten tief dunkelrot. Nach Beendigung der Reaktion wurde der Alkohol durch eine kurze Wasserdampfdestillation abgetrieben. Der Rückstand wurde mehrfach gut ausgeäthert und die ätherische Lösung getrocknet. Nach Abdestillieren des Äthers hinterblieb das Glykol in Form einer braunen, kleberigen Masse, aus der es durch Acetylieren mittels Essigsäureanhydrid, Destillieren und nachfolgendes Verseifen rein dargestellt wurde.

0,2313 g gaben 0,5980 g CO_2 und 0,2200 g H_2O.

$C_{10}H_{18}O_2$. Gef. f. C (70,58) −0,06 %.
H (10,58) +0,05 „.

b) Diacetat des Campherglykols (Formel XI).

Die durch Reduktion des Oxycamphers erhaltene schmierige Masse wurde mit einem gleichen Gewichtsteil Essigsäureanhydrid versetzt und 2 Stunden am Rückflußkühler auf 140° erhitzt. Nach Ausäthern, Trocknen und Abdestillieren des Äthers wurde das zurückbleibende Öl fraktioniert.

Bei 15 mm Druck und 151,5° Innentemperatur ging das Diacetat über. Durch Verseifen mittels Kalilauge läßt sich das Glykol daraus rein darstellen. Da das Diacetat hartnäckig etwas Essigsäure zurückhält, muß es sorgfältig mit schwacher Sodalösung gewaschen werden. Es bildet ein wasserklares, dickflüssiges Öl, welches auch nach monatelangem Stehen und tiefem Abkühlen nicht erstarrt.

0,2657 g gaben 0,6406 g CO_2 und 0,2104 g H_2O.

$C_{14}H_{22}O_4$. Gef. f. C (66,14) −0,34 %.
H (8,66) +0,20 „.

IV. Verschiedene Versuche zur Wasserabspaltung.

Behandlung des Oxycamphers mit Chlorzink.

Es wurde unter denselben Bedingungen gearbeitet, die nach Bertram-Walbaum zur Dehydratation des Isoborneols[1]) vorgeschrieben werden. 1 g Oxycampher, 0,75 g Benzol und 0,5 g Chlorzink wurden 2 Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wurde mit 5 g Wasser versetzt und 5 g Benzol hinzugefügt. Nach Trennung der Schichten und Abdestillieren des getrockneten Benzols hinterblieb unveränderter Oxycampher, der aber nun nach einmaligem Umkrystallisieren aus Benzol den scharfen Schmp. 237,5—238° zeigt; damit ist der Schmelzpunkt für den reinen Oxycampher endgültig festgelegt und gleichzeitig die Vermutung bestätigt, daß Schrötters Oxycampher vom Schmp. 248—249° das Gemisch zweier Stereoisomeren ist.

V. Versuch zum Ersatz der Hydroxylgruppe im Oxycampher durch Halogen.

a) Oxycampher und Thionylchlorid.

2 g Oxycampher wurden in 20 g ganz absolutem Äther gelöst und mit 2 g Thionylchlorid versetzt. Es bildeten sich in 2—3 Tagen unter Salzsäureentwicklung schwer ätherlösliche Krystalle. Einmal aus Alkohol umkrystallisiert, zeigten sie den scharfen Schmp. 187°.

0,2997 g gaben 0,6874 g CO_2 und 0,2198 g H_2O.

$C_{20}H_{30}O_5S$. Gef. f. C (62,82) −0,25 %.
H (7,85) +0,50 „.

Eine Schwefelbestimmung nach Carius ergab:

0,1297 g gaben 0,0798 g $BaSO_4$.

$C_{20}H_{30}O_5S$. Gef. f. S (8,37) +0,08 %.

Semicarbazon des Oxycampherschwefligsäureesters.

Das Semicarbazon wurde in der bereits mehrfach beschriebenen Weise nach Baeyer[2]) dargestellt. Ein einstün-

[1]) Dies. Journ. [2] 49, 8 (1894).
[2]) Baeyer, Ber. 27, 1918 (1894).

diges Erhitzen auf dem Wasserbade ist unbedingt erforderlich. Schmp. ca. 200°.

b) Oxycampher und Phosphorpentachlorid.

Da Schrötter bei Anwendung von Pentachlorid im Überschuß keine brauchbaren Resultate erzielte, wandten wir nur die zum Ersatz der OH-Gruppe erforderliche theoretische Menge an.

1,68 g Oxycampher wurden mit 10 g Ligroin übergossen und 2,06 g PCl_5 zugegeben. Die Reaktion verlief unter gleichmäßiger Salzsäureentwicklung, wobei der Oxycampher nach und nach in Lösung ging. Erst gegen Ende der Reaktion erwärmten wir ganz schwach. Trotzdem nur die theoretische Menge Pentachlorid zugesetzt worden war, blieb ein Teil unzersetzt. Es wurde das restierende PCl_5 mit Wasser zersetzt und die Ligroinschicht abgehoben. Eine weiße, flockige Masse ging nicht in Äther und Ligroin und war auch in allen organischen Lösungsmitteln fast unlöslich. Eine qualitative Prüfung ergab Phosphor, während Halogen nicht nachgewiesen werden konnte. Aus viel Alkohol krystallisierte der Körper in Form kleiner, seidenglänzender Nädelchen. Schmp. höher als 260° (vgl. S. 282).

Über optisch-aktive 1-Amino-1,2-diphenyläthane;

von

Ragnar Söderquist.

(Eingegangen im September 1919.)

Die Base $C_6H_5CH_2CH(NH_2)C_6H_5$, der in der Literatur verschiedene Namen gegeben sind, wie außer dem oben erwähnten sym.-Diphenyläthylamin, Benzylphenylcarbinamin und 7-Amidodibenzyl, ist zuerst von Leuckart und Janssen[1]) hergestellt, indem sie Desoxybenzoin mit Ammoniumformiat in geschlossenen Röhren auf 220—230° erhitzten und aus der dann gebildeten Formylverbindung das Amin mit alkoholischem Kali in Freiheit setzten. Ohne diese Mitteilung anfänglich zu kennen, studierte Purgotti[2]) dieselbe Base, die er durch Reduktion von Benzilhydrazon in Essigätherlösung mit Zink und Essigsäure erhalten hatte. Bald danach hat sie auch Konowalow[3]) bekommen beim Reduzieren von 7-Nitrobibenzyl mit Zinn und Salzsäure. Die Goldschmidtsche Methode[4]) zur Herstellung der primären Amine hat Strandmark[5]) auf das 1-Amino-1,2-diphenyläthan angewandt, indem er Desoxybenzoinoxim mit Natriumamalgam reduzierte.[6]) Die Untersuchung von Busch und Leefhelm[7]) über die Einwirkung von Alkyl- und Arylmagnesiumhalogenverbindungen auf Hydrobenzamid führte unter anderen Körpern gleichfalls zu diesem Amin, das neben Tetraphenyldiäthylamin und etwas Benzaldehyd aus Hydro-

[1]) Ber. 22, 1409 (1889).

[2]) Gazz. 22 [2], 611 (1892) und 23 [2], 225 (1893).

[3]) Ber. 28, 1860 (1895).

[4]) Ber 19, 3232 (1886).

[5]) Svensk Kem. Tidskr. 18, 3 (1906).

[6]) Schon früher hat Lovén diese Base durch Reduktion des Desoxybenzoinoxims mit Zink und Essigsäure erhalten. Die Ausbeute war jedoch nicht recht befriedigend. (Private Mitteilung.)

[7]) Dies. Journ. [2] 77, 12 (1908).

benzamid und Benzylmagnesiumchlorid mit ziemlich guter Ausbeute gebildet wurde.

Das Amin enthält, wie aus obiger Formel ersichtlich ist, ein asymmetrisches Kohlenstoffatom und soll demnach in zwei stereoisomere Komponenten zerlegt werden können. Dies ist auch Strandmark durch fraktionierte Krystallisation der weinsauren und äpfelsauren Salze des Amins gelungen. Da jedoch die Untersuchung Strandmarks nicht sehr vollständig und nur als ein kurzes Referat eines Vortrages mitgeteilt ist, habe ich auf Aufforderung des Herrn Prof. Dr. J. M. Lovén die stereochemischen Verhältnisse dieser Base etwas näher studiert.

Herstellung racemischen 1-Amino-1,2-diphenyläthans.

Zur Herstellung der racemischen Base habe ich die Methode Goldschmidts angewendet, und da es mir gelungen ist, sie unter gewissen Veränderungen des gewöhnlichen Verfahrens bei der Reduktion eines Oxims zu Amin mit guter Ausbeute zu bekommen, beschreibe ich ausführlich die Herstellungsweise.

45 g Desoxybenzoinoxim [1]) (rohes, vom Schmp. 85—90°) werden in 200 ccm 90 prozent. Alkohol gelöst und unter Erwärmen auf dem Wasserbade auf 75—80° unter Umschütteln mit 940 g $2^1/_2$ prozent. Natriumamalgam (20% Überschuß) in kleinen Portionen während ca. 2 Stunden versetzt. Wenn die Reaktion aufzuhören scheint, fügt man immer einige ccm Eisessigsäure hinzu, jedoch so, daß das Reaktionsgemisch stets schwach alkalisch bleibt.[2]) Ist alles Amalgam zugegeben, läßt man über Nacht bei Zimmertemperatur stehen, macht dann mit Eisessig schwach sauer und führt so viel Wasser hinzu, daß das auskrystallisierte Natriumacetat in Lösung geht. Der Alkohol wird dann abdestilliert. Es fällt hierbei ein gelbes Öl aus, das bald zu einem Krystallbrei wird. Das ganze Gemisch wird mit Natronlauge alkalisch gemacht und mit Äther geschüttelt. Die Ätherschicht wird abgehoben und mit Kalihydrat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers wird

[1]) Ber. 21, 1298 (1888).

[2]) In dieser Weise hat Samuelson die Reduktion von α,α-Methylnaphtylketoxim mit gutem Erfolg ausgeführt. (Private Mitteilung.)

der Rückstand im Vakuum rektifiziert und liefert nun ca. 34 g reines Amin, d. h. eine Ausbeute von ungefähr 80%.

Es lag die Möglichkeit vor, daß die vorerwähnten, beim Abdestillieren des Alkohols erhaltenen Krystalle das Resultat einer bei der Reduktion des Oxims stattgefundenen Beckmannschen Umlagerung sei, eine Reaktion, die z. B. Goldschmidt und Stöcker[1]) beim Reduzieren der Phenyltolylketoxime und Homologen unter ähnlichen Umständen konstatierten. Um dies zu prüfen, habe ich diese Krystalle aus Alkohol–Wassergemisch umkrystallisiert und einen Körper vom Schmp. 137,5—138,5° (korr.) bekommen. Eine Beckmannsche Umlagerung mußte Phenylessigsäureanilid, $C_6H_5CH_2CONHC_6H_5$, oder möglicherweise[2]) Benzoylbenzylamin, $C_6H_5CONHCH_2C_6H_5$, geben. Da aber diese Verbindungen die Schmp. 117°[3]) bzw. 105°[4]) aufweisen, können sie nicht in Betracht kommen. Eine solche Umlagerung steht auch mit der guten Ausbeute an Amin in Widerspruch, da die Krystalle in erheblichen Mengen auftreten. — Es lag dann nahe, anzunehmen, der Körper bestände aus der Acetylverbindung oder dem essigsauren Salze[5]) des Amins. Das Acetylderivat ist von Leuckart und Janssen sowie von Purgotti[6]) hergestellt, und haben sie einen Schmelzpunkt ziemlich nahe den oben erwähnten gefunden, nämlich 148° bzw. 147—148°. Zum Vergleich habe ich dann nach der Vorschrift Leuckarts und Janssens diesen Körper dargestellt. Ich fand bei ihm den Schmp. 150,5—151° (korr.) und auch im übrigen ganz andere Eigenschaften, als die der bei der Reduktion erhaltenen Substanz. Im Gemisch von dieser mit ein wenig des Acetylamins sank der Schmelzpunkt auf 130—133° (korr.) und wurde unscharf. Die Körper sind also nicht identisch. — Das Acetat ist früher nicht hergestellt. Ich habe es aus Amin und verdünnter Essigsäure bekommen. Es erwies sich wie die vorliegenden Krystalle in Alkohol leicht, in Wasser ziemlich schwer löslich, krystallisiert aus Alkohol-

[1]) Ber. **24**, 2797 (1891).

[2]) Meyer-Jacobson, Lehrb. d. org. Chem., 1. Aufl. (1902), 2. Bd., I. Tl., S. 507.

[3]) Ber. **13**, 1225 (1880). [4]) Ber. **23**, 3332 (1890).

[5]) Vgl. Goldschmidt, Ber. **19**, 3233 (1886).

[6]) Gazz. **23** [2], 225 (1893).

Wassergemisch in kurzen Nadeln und hat den Schmp. 137,5 bis 138,5° (korr.). Ein Gemisch beider Körper gab denselben Schmelzpunkt. Daß die ausgefällte Krystallmasse Acetat ist, bekräftigt auch die Analyse:

0,1789 g gaben 0,4879 g CO_2 und 0,1170 g H_2O.

Acetylamin $C_{16}H_{17}ON$: Ber. C 80,29 H 7,16 %
Acetat $C_{16}H_{19}O_2N$: „ „ 74,67 „ 7,44 „.
Gefunden: C 74,40 H 7,32 %.

Die Siedepunkte (unkorr.) des Amins sind unter verschiedenem Vakuum die folgenden: 165° bei 11 mm, 170° bei 14 mm, 181° bei 25 mm, 188° bei 32 mm und 222° bei 75 mm. Strandmark hat 182° bei 25 mm gefunden, während Leuckart und Janssen sowie Purgotti[1]) das Amin unter gewöhnlichem Druck destillierten und den Siedepunkt zu 309–310° bei 737 mm bzw. 310—311° bei 750 mm bestimmten.

Diese Siedepunkte geben auch einen Beitrag zur Bestätigung der von Jorissen[2]) nachgewiesenen Beziehungen zwischen Siedepunkten bei 1 Atm. und im Vakuum, da er für alle Körper den Quotient $T_s(20\text{ mm})/T_s(1\text{ Atm.}) = 0{,}78$ hergeleitet und mit wenigen Ausnahmen auch gefunden hat. Wenn man nämlich aus den obigen Daten den Siedepunkt bei 20 mm zu 176° interpoliert, ergibt sich $T_s(20\text{ mm})/T_s(750\text{ mm}) = 0{,}77$.

Die Spaltung des racemischen Amins in seine optisch-aktiven Komponenten.

Strandmark berichtet, daß er die Spaltung des r-Amins mittels der sauren weinsauren und äpfelsauren Salze durchgeführt habe, teilt aber, was unter Berücksichtigung der Natur seiner Notiz wohl erklärlich ist, keine Analyse dieser Salze mit. Ich habe jedoch gefunden, daß auch, wenn man das Amin und Weinsäure bzw. Äpfelsäure so zusammenbringt, daß auf 1 Mol. Amin 1 Mol. der Säure kommt, welches zur Bildung der sauren Salze hätte führen sollen, die neutralen Salze ausfallen. Daß das weinsaure Salz neutral ist, geht aus den

[1]) Gazz. **23** [2], 225 (1893).

[2]) Z. f. anorg. u. allg. Chem. **104**, 157 (1918). In dieser Abhandlung findet man auch ein ausführliches Literaturverzeichnis des betreffenden Gebietes.

unten mitgeteilten Analysen hervor. Die Stickstoffbestimmungen sind mit einem wie oben hergestellten Salz ausgeführt. Ferner erhält man Salz mit demselben Schmp. 220—221° (unkorr.), sei es, daß man 1 oder 2 Mole Amin auf 1 Mol der Säure nimmt, und ein Gemisch dieser Salze weist auch diesen Schmelzpunkt auf. Weiter habe ich aus 2,2 g Salz — aus 1 Mol Säure auf 1 Mol Base gebildet — 1,4 g reines Amin erhalten, während sich aus saurem Salz 1,25 g und aus neutralem 1,6 g berechnet. Rücksichtlich der beim Destillieren unvermeidlichen Verluste stimmt dies mit neutralem Salz gut überein und macht die Annahme unmöglich, es läge saures Salz vor. — Dasselbe Verhältnis tritt auch beim äpfelsauren Salze ein. Der Schmelzpunkt des Salzes, aus 1 Mol Äpfelsäure und 1 Mol Amin, ist wie der aus 1 Mol Säure auf 2 Mol Amin 199,5 bis 200° (unkorr.), und im Gemische beider bleibt der Schmelzpunkt unverändert. Aus 5,3 g Salz erhält man 3,4 g reines Amin, da aus saurem Salz 3,15 g und aus neutralem 3,95 g möglich sind. Die mit solchem Salz ausgeführten Stickstoffbestimmungen weisen auch auf neutrales Salz hin.

Von den beiden neutralen weinsauren Salzen des Amins ist das weinsaure l-Amin in Wasser am schwersten löslich, von denen der Äpfelsäure das äpfelsaure d-Amin, und erhält man also beim Spalten aus dem weinsauren Salze l-Amin, aus dem äpfelsauren Salze d-Amin. Die Löslichkeit des neutralen weinsauren l-Amins bei 20,0° beträgt 0,0169 Mol pro Liter Lösung (vgl. unten), die des neutralen weinsauren d-Amins 0,0370 Mol pro Liter und das Verhältnis dieser Löslichkeiten ist also 2,19. Bei derselben Temperatur ist die Löslichkeit des neutralen äpfelsauren d-Amins zu 0,0126 Mol pro Liter bestimmt und die des neutralen äpfelsauren l-Amins zu 0,0457 Mol pro Liter, was das Verhältnis 3,63 gibt. Man könnte dann erwarten, daß die Spaltung am leichtesten mit Äpfelsäure vorginge, doch weist die Erfahrung, daß Weinsäure schneller zum Ziele führt. Während ich, von Äpfelsäure und 22 g r-Amin ausgehend, erst nach vier Umkrystallisierungen des gebildeten Salzes dieses rein bekommen habe und hieraus 1,9 g d-Amin, habe ich, wenn ich von Weinsäure und 22 g r-Amin ausging, nach zwei Umkrystallisierungen des Salzes dies rein erhalten und 2,6 g l-Amin freigemacht.

Die geeignetste Methode zur Herstellung der optisch-aktiven Formen des 1-Amino-1,2-diphenyläthans ist dann die von Lovén[1]) zur Spaltung racemischen α-Phenäthylamins verwendete, d. h. man stellt aus r-Amin und Weinsäure das neutrale weinsaure Salz her, krystallisiert es aus Wasser um, bis das Salz rein ist, setzt aus den beim Umkrystallisieren erhaltenen Mutterlaugen, die jetzt auf d-Amin angereichert sind, die Base in Freiheit und bringt sie mit Äpfelsäure zusammen, wobei man nach einigen Umkrystallisierungen das reine äpfelsaure d-Amin bekommt.

Das Zerlegen dieser Base in optisch-aktive Komponenten ist sehr mühsam und kostspielig, es sind mehrere Umkrystallisierungen der Salze notwendig, um diese rein zu erhalten, und die Ausbeuten an l- und d-Amin, nachdem das obige Verfahren einmal durchgeführt ist, sind nicht sehr befriedigend. Man muß dieses also mehrmals wiederholen, um eine vollständige Zerlegung zu erreichen. Als ein gutes Kriterium der Reinheit des aktiven Amins hat sich der Schmelzpunkt des entsprechenden Salzes erwiesen.

Der Verlauf der Spaltung geht aus dem Nachstehenden hervor.

22 g r-Amin werden zu einer heißen Lösung von 8,4 g Weinsäure in 125 ccm Wasser unter Umrühren gegeben. Es krystallisieren beim Erkalten 15,6 g Salz vom Schmp. 178 bis 187° (Bräunung und Gasentwicklung). Diese werden aus 300 ccm siedendem Wasser umkrystallisiert, wobei 6,0 g Salz vom Schmp. 213—214° (Bräunung und Gasentwicklung) ausfallen. Erneutes Umkrystallisieren aus 150 ccm Wasser gibt 4,0 g Salz, das bei 220—221° (unkorr., Bräunung und Gasentwicklung) schmilzt.

Hieraus wird die Base mit Natronlauge in Freiheit gesetzt, mit Äther extrahiert, die Ätherlösung mit Kalihydrat getrocknet, und nach Abdestillieren des Äthers die Base im Vakuum destilliert. Ausbeute an l-Amin 2,6 g.

Siedepunkte 159° (unkorr.) bei 9 mm, 178° (unkorr.) bei 20 mm, spez. Gewicht ist von Strandmark sowohl für die

[1]) Dies. Journ. [2] 72, 307 (1905). Lovén hat jedoch gefunden daß es beim Spalten des Phenäthylamins am zweckmäßigsten ist, mit Äpfelsäure zu beginnen.

beiden aktiven Komponenten, wie für die r-Base 1,039 bei 15° gefunden.

Unter Abkühlen mit Eis und Kochsalz erstarrt das Amin zu einer harten Masse von feinen Nadeln, die bei ca. +15° schmelzen. Im Winter habe ich beobachtet, daß beim Destillieren in der Vorlage unter Kühlen mit fließendem Wasser Nädelchen in ballähnlichen Anhäufungen auftreten. Daß die Krystalle wirklich aus Amin bestehen und nicht etwa ein von der Luft erzeugtes Reaktionsprodukt sind, geht daraus hervor, daß die Drehung des Körpers vor dem Krystallisieren und nach dem Schmelzen dieselbe ist, und auch daraus, daß die geschmolzene Masse mit Weinsäure Salz von dem oben erwähnten Schmelzpunkt gibt. — Purgotti[1]), sowie ich, haben ohne Erfolg das r-Amin durch Kühlen mit Eis–Kochsalzgemisch zum Erstarren zu bringen versucht.

Reines l-Amin gab im 0,5 dm-Rohr eine Drehung $\alpha_D^{15°} = -6° 8'$. $[\alpha]_D^{15°} = -11{,}80°$. $[M]_D^{15°} = -23{,}27°$.

Wird von dieser Base wieder mit Weinsäure Salz hergestellt, weist dies denselben Schmelzpunkt wie oben auf, und die aus demselben Salze freigemachte Base gibt die früher bestimmte Drehung. Strandmark hat einen niedrigeren Wert gefunden, nämlich im 1 dm-Rohr $\alpha_D = -11° 30'$, d. h. $[\alpha]_D = -11{,}07°$. $[M]_D = -21{,}83°$. Temperatur nicht angegeben.

Daß bei der Destillation keine Racemisierung eingetreten ist, ergibt sich daraus, daß die getrocknete, vom Äther befreite Base vor dem Destillieren im 0,5 dm-Rohr eine Drehung $\alpha_D^{15°} = -5° 58'$ aufweist und nach demselben wie oben $\alpha_D^{15°} = -6° 8'$.

Aus den nach dem Absaugen des weinsauren l-Amins erhaltenen Mutterlaugen werden 19,0 g an d-Amin angereicherte Base mit Natronlauge gefällt und zu einer heißen Lösung von 6,5 g Äpfelsäure in 125 ccm Wasser gegeben. Es fallen 15,4 g neutrales äpfelsaures Salz aus, das aus 250 ccm siedendem Wasser umkrystallisiert wird. Man erhält 10,2 g vom Schmp. 185—187° (Gasentwicklung). Nach Lösen dieses Salzes in 200 ccm Wasser und Erkalten fallen 5,9 g Salz mit einem Schmp. von 193° (Gasentwicklung) aus. Durch Umkrystallisieren aus 125 ccm Wasser bekommt man schließlich 3,7 g

[1]) Gazz. 23 [2], 225 (1893).

reines äpfelsaures d-Amin vom Schmp. 199,5—200° (unkorr., Gasentwicklung).

Die Base wird wie oben mit Natronlauge freigemacht, mit Äther extrahiert und getrocknet. Dann erhält man nach dem Abdestillieren des Äthers und Vakuumdestillieren der Base 2,5 g reines d-Amin vom Siedep. 168° (unkorr.) bei 15 mm. Auch diese Form krystallisiert in Kältemischung von Eis und Kochsalz und schmilzt bei ca. +15°. Nach dem Schmelzen gibt es wieder mit Äpfelsäure dasselbe Salz wie oben. Drehung im 0,5 dm-Rohr $\alpha_D^{15°} = +6°8'$. $[\alpha]_D^{15°} = +11{,}80°$. $[M]_D^{15°} = +23{,}27°$. Die Drehung wird nach erneuter Salzbildung und danach Freimachung der Base nicht verändert. Strandmark hat bei d-Amin eine Drehung im 1 dm-Rohr $\alpha_D = +11°28'$ gefunden, d. h. $[\alpha]_D = +11{,}04°$. $[M]_D = +21{,}77°$.

Wird die Destillation bei einem Druck ausgeführt, der den Siedepunkt über 200° erhöht, tritt eine teilweise Racemisierung ein. Ich habe bei einer solchen Gelegenheit vor dem Destillieren eine Drehung im 0,5 dm-Rohr $\alpha_D^{15°} = +5°56'$ und nach diesem $\alpha_D^{15°} = +5°33'$ gefunden.

Salze und andere Derivate der optisch-aktiven Formen.

Salzsaures l-Amin, $C_6H_5.CH_2CH(C_6H_5)NH_2.HCl.H_2O$, krystallisiert aus Wasser ziemlich gut in farblosen Nädelchen. Sehr leicht löslich in siedendem Wasser, wenig löslich in kaltem (4 : 100 bei Zimmertemperatur). Schmp. über 250°. Für salzsaures r-Amin hat Purgotti[1]) den Schmp. 242—243°, Konowalow 251,5—252,5° und Busch und Leefhelm 245° gefunden.

Das an der Luft bei Zimmertemperatur getrocknete Salz ist, wie nachstehende Analysen zeigen, von der Zusammensetzung $C_{14}H_{15}N.HCl.H_2O$ und verliert im Vakuum über Schwefelsäure $^1/_2 H_2O$. Läßt man so getrocknetes Salz an der Luft liegen, so nimmt es schnell wieder $^1/_2 H_2O$ auf.

0,1761 g, an der Luft getrocknet, gaben in 25,04 ccm Wasserlösung und 2,2 dm-Rohr eine Drehung

$$\alpha_D^{15°} = -1°5'. \quad [\alpha]_D^{15°} = -70°. \quad [M]_D^{15°} = -176°.$$

[1]) Gazz. **23** [2], 225 (1893).

0,2773 g bei Zimmertemperatur an der Luft getrocknetes Salz verloren im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure 0,0099 g an Gewicht:

Berechnet für $C_{14}H_{15}N.HCl.H_2O$:		Gefunden:
H_2O	3,58	3,57 % .

Beim Liegen an der Luft nehmen 0,2674 g vakuumgetrocknetes Salz wieder Wasser auf bis zum vorigen Gewicht 0,2773 g.

Analysen des im Vakuumexsiccator getrockneten Salzes:

I. 0,1530 g gaben 0,0903 g AgCl.
II. 0,1403 g gaben 0,0831 g AgCl.

Berechnet für $C_{14}H_{16}NCl, {}^1/_2H_2O$:		Gefunden: I.	II.
Cl	14,61	14,60	14,65 % .

Neutrales Kaliumchromat als Indicator liefert beim Titrieren mit Silbernitrat unscharfen Umschlag.

Neutrales schwefelsaures d-Amin, $[C_6H_5CH_2CH(C_6H_5)NH_2]_2.H_2SO_4.1{}^1/_2H_2O$, krystallisiert gut aus Wasser in verfilzten Nadeln. Sehr leicht löslich in siedendem Wasser (25 : 100), schwer bei Zimmertemperatur (4 : 100). Schmp. 231° (unkorr.).

Das an der Luft bei Zimmertemperatur getrocknete Salz hat, wie aus den Analysen unten hervorgeht, die Zusammensetzung $(C_{14}H_{15}N)_2.H_2SO_4.1{}^1/_2H_2O$ und verliert im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure $1\,H_2O$. So getrocknetes Salz nimmt beim Liegen an der Luft wieder $1\,H_2O$ auf.

0,1274 g an der Luft getrocknetes Salz in 25,04 ccm Wasserlösung erwiesen im 2,2 dm-Rohr eine Drehung

$$\alpha_D^{15°} = +0°\,44'. \quad [\alpha]_D^{15°} = +65°. \quad [M]_D^{15°} = +338°.$$

0,2322 g bei Zimmertemperatur luftgetrocknetes Salz verloren im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure 0,0079 g Wasser:

Berechnet für $(C_{14}H_{15}N)_2.H_2SO_4.1{}^1/_2H_2O$:		Gefunden:
H_2O	3,47	3,40 % .

Beim Liegen an der Luft nehmen 0,2243 g getrocknetes Salz wieder Wasser auf bis zum früheren Gewicht 0,2322 g.

Analysen des im Vakuum getrockneten Salzes:

I. 0,2303 g gaben 0,1066 g $BaSO_4$.
II. 0,2597 g gaben 0,1211 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{28}H_{32}O_4N_2S, {}^1/_2H_2O$:		Gefunden: I.	II.
SO_3	15,96	15,88	15,99 % .

Neutrales weinsaures l-Amin, $[C_6H_5CH_2CH(C_6H_5)NH_2]_2 \cdot C_4H_6O_6$, das zur Spaltung des r-Amins verwendete Salz krystallisiert, wie unter dem Mikroskop zu sehen ist, in kurzen Nädelchen. Löslichkeit in siedendem Wasser 4 : 100. Die Löslichkeit in Wasser bei 20,0° ist dadurch bestimmt, daß aus einer bei dieser Temperatur gesättigten Lösung 9,93 ccm auspipettiert wurden, das Lösungsmittel durch Stehen im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure vollständig verdunstet, und der bis zum konstanten Gewicht getrocknete Rückstand gewogen wurde. Ich fand bei zwei Versuchen 0,0915 g bzw. 0,0914 g Substanz, d. h. 9,21 g oder 0,0169 Mol pro Liter Lösung. Die Drehung der gesättigten Lösung im 2,2 dm-Rohr war $\alpha_D^{20°} = -0°52'$. $[\alpha]_D^{20°} = -43°$. $[M]_D^{20°} = -234°$. Schmp. 220—221° (unkorr.) unter Bräunung und Gasentwicklung. 0,3054 g bei Zimmertemperatur an der Luft getrocknetes Salz hat 0,0009 g an Gewicht nach Stehen 2 Monate im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure verloren, was vielleicht darauf beruht, daß das Salz sich an der Luft nicht völlig trocknen läßt oder auch seinen Grund in einer allmählich stattfindenden Zersetzung und Verflüchtigung der Substanz habe. Das letztere scheint wahrscheinlicher, da das Gewicht immer langsam abnimmt.

Analysen des im Vakuumexsiccator getrockneten Salzes:

I. 0,3735 g gaben 16,90 ccm N (feuchtes) bei 19° und 765 mm.
II. 0,3289 g gaben 14,85 ccm N (feuchtes) bei 19,5° und 756,5 mm.
III. 0,1566 g gaben 0,4056 g CO_2 und 0,0923 g H_2O.

Saures Salz (vgl. oben)	$C_{18}H_{21}O_6N$:	Ber. N 4,03	C 62,23	H 6,10 %
Neutrales Salz	$C_{32}H_{36}O_6N_2$:	„ „ 5,15	„ 70,56	„ 6,67 „.

	Gefunden: I.	II.	III.
N	5,21	5,12	— %
C	—	—	70,66 „
H	—	—	6,60 „.

Saures weinsaures l-Amin erhält man, wie aus obigem hervorgeht, nicht aus Wasserlösung. Da dies wahrscheinlich seinen Grund in Löslichkeitsverhältnissen zwischen neutralem und saurem Salz hat, habe ich untersuchen wollen, ob die Löslichkeiten in Alkohol anders liegen, so daß das saure Salz aus Alkohollösung zu erhalten sei. — Zu einer Lösung von

4,5 g Weinsäure (100% Überschuß für saures Salz) in 20 ccm 90 prozent. Alkohol wurden 3,0 g l-Amin gegeben. Man bekommt 4,4 g Salz, das unter Gasentwicklung bei 135—155° schmilzt. Nach dem Lösen in 90 prozent. Alkohol scheidet sich beim Erkalten eine stark voluminöse (baumwollähnliche) Fällung von langen, farblosen, verfilzten Fäden aus. Schmp. 160° (korr.) unter Gelbfärbung und Gasentwicklung.

Eine Analyse der im Vakuumexsiccator getrockneten Krystalle zeigte:

0,1942 g gaben 0,4520 g CO_2 und 0,1114 g H_2O.

Saures Salz $C_{18}H_{21}O_6N$: Ber. C 62,23 H 6,10%
Neutrales Salz $C_{32}H_{36}O_6N_2$: „ „ 70,36 „ 6,67 „.

Gefunden: C 63,49 H 6,42%.

Dies scheint auf saures Salz mit Verunreinigungen von neutralem zu deuten. Da der Wassergehalt des Alkohols vielleicht die Bildung des neutralen Salzes befördern könnte, krystallisierte ich eine Portion des Körpers aus absolutem Alkohol um. Es war in diesem Lösungsmittel sehr schwer löslich. Nach Erkalten krystallisierten mikroskopische, kurze Nädelchen in besenähnlichen Zusammenballungen und von dem Schmp. 210,5—211,5° (unkorr., Bräunung und Gasentwicklung). Dieser sehr erhöhte Schmelzpunkt und das veränderte Aussehen der Krystalle macht eine Änderung der Zusammensetzung des Salzes wahrscheinlich. Der Schmelzpunkt liegt auch sehr nahe dem bei neutralem Salz bestimmten (220—221°). Im Gemisch der jetzt erhaltenen Substanz und des neutralen Salzes wurde weder bei Überschuß an diesem, noch an jener eine Schmelzpunktserniedrigung beobachtet. Das zweifellos früher vorliegende saure Salz war also in neutrales übergegangen. Dasselbe tritt auch ein, wenn der bei 160° schmelzende Körper wieder aus 90 prozent. Alkohol umkrystallisiert wurde. Es bildeten sich kurze Nadeln, die unter Braunfärbung und Gasentwicklung bei 216° (unkorr.) schmolzen. Neutrales Salz senkte diesen Schmelzpunkt nicht.

Neutrales weinsaures d-Amin, $[C_6H_5CH_2CH(C_6H_5)NH_2]_2.C_4H_6O_6.2H_2O$, das aus d-Amin und Weinsäure in Wasserlösung hergestellt ist, krystallisiert gut in farblosen, verfilzten Nadeln. Leicht löslich in siedendem Wasser. Die Löslichkeit

in Wasser bei 20,0° ist wie die des neutralen weinsauren l-Amins bestimmt. 2,003 ccm gesättigter Lösung gaben 0,0409 g bzw. 0,0410 g bis zum konstanten Gewicht getrocknete Substanz. Das entspricht 21,5 g oder 0,0370 Mol pro Liter Lösung, berechnet für Salz mit 2 Mol Krystallwasser. Die Drehung der bei 20,0° gesättigten Lösung war im 0,5 dm-Rohr $\alpha_D^{20°} = +0°44'$. $[\alpha]_D^{20°} = +68°$. $[M]_D^{20°} = +395°$. Schmp. 201,5—202° (unkorr.) unter Bräunung und Gasentwicklung.

Wie die nachstehenden Analysen zeigen, enthielt das an der Luft bei Zimmertemperatur getrocknete Salz 2 Mol Krystallwasser und verliert im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure $1^1/_2\,H_2O$.

1,1019 g luftgetrocknete Substanz verlieren im Vakuumexsiccator 0,0520 g Wasser.

Berechnet für $C_{32}H_{36}O_6N_2.2H_2O$:		Gefunden:
H_2O	4,65	4,72 %.

0,1905 g, im Vakuumexsiccator getrocknet, gaben 0,4841 g CO_2 und 0,1130 g H_2O.

Berechnet für $C_{32}H_{36}O_6N_2.{}^1/_2H_2O$:		Gefunden:
C	69,41	69,32 %
H	6,74	6,64 „ .

Saures weinsaures d-Amin, $C_6H_5CH_2CH(C_6H_5)NH_2.C_4H_6O_6$, ist im Gegensatz zu dem entsprechenden Salze des l-Amins aus d-Amin und Weinsäure in Wasserlösung leicht herzustellen und krystallisiert gut in farblosen Nadeln. Wenn 2,003 ccm aus einer bei 20,0° gesättigten Wasserlösung auspipettiert wurden, bekam ich 0,0882 g bzw. 0,0885 g im Vakuumexsiccator getrocknete Substanz, was einer Löslichkeit von 44,1 g pro Liter Lösung entspricht. Die gesättigte Lösung dreht im 1 dm-Rohr $\alpha_D^{20°} = +2°28'$. $[\alpha]_D^{20°} = +56°$. $[M]_D^{20°} = +199°$. Berechnet für Salz mit $^1/_2\,H_2O$. Schmp. 159—160° (korr.).

0,1427 g, im Vakuumexsiccator getrocknet, gaben 0,3167 g CO_2 und 0,0806 g H_2O.

Berechnet für $C_{18}H_{21}O_6N.{}^1/_2H_2O$:		Gefunden:
C	60,65	60,54 %
H	6,23	6,32 „ .

Neutrales äpfelsaures d-Amin, $[C_6H_5CH_2CH(C_6H_5)NH_2]_2.C_4H_6O_5$, das zur Spaltung angewandt ist, krystallisiert

aus Wasser in mikroskopischen, farblosen, kurzen Prismen. Löslichkeit in siedendem Wasser 5:100. Die Löslichkeit in Wasser bei 20,0° ist wie oben bestimmt. 10,01 ccm gesättigter Lösung gaben 0,0665 g bzw. 0,0664 g getrocknete Substanz. Das ist 6,64 g und 0,0126 Mol pro Liter Wasserlösung. Die Drehung der gesättigten Lösung im 2,2 dm-Rohr erwies sich zu $\alpha_D^{20°} = +0°57'$. $[\alpha]_D^{20°} = +65°$. $[M]_D^{20°} = +343°$. Schmp. 199,5—200° (unkorr.) unter Gasentwicklung.

0,2054 g an der Luft bei Zimmertemperatur bis zum konstanten Gewicht getrocknetes Salz haben nach Aufbewahren 2 Monate im Vakuumexsiccator 0,0009 g verloren. (Vgl. das neutrale weinsaure l-Amin.)

Analysen des im Vakuumexsiccator getrockneten Salzes:

I. 0,3681 g gaben 16,28 ccm N (feuchtes) bei 14° und 748 mm.
II. 0,4938 g gaben 22,20 ccm N (feuchtes) bei 14,5° und 762 mm.
III. 0,1749 g gaben 0,4663 g CO_2 und 0,1071 g H_2O.

Saures Salz (vgl. oben)	$C_{18}H_{21}O_5N$:	Ber. N 4,23	C 65,23	H 6,39 %
Neutrales Salz	$C_{32}H_{36}O_5N_2$:	„ „ 5,30	„ 72,69	„ 6,87 „.

	Gefunden:		
	I.	II.	III.
N	5,10	5,27	— %
C	—	—	72,73 „
H	—	—	6,85 „.

Saures äpfelsaures d-Amin ist wie saures weinsaures l-Amin nicht aus Wasserlösung zu erhalten. Ich habe dann auch hier einen Versuch gemacht, es in Alkohollösung herzustellen. 3,5 g d-Amin wurden zu 4,8 g Äpfelsäure (100 % Überschuß für saures Salz) in 35 ccm 90 prozent. Alkohol versetzt. Es bildeten sich 0,7 g einer außerordentlich feinkrystallinischen Fällung vom Schmp. 165—175° (unkorr., Gasentwicklung). Beim Abdestillieren des Lösungsmittels bis zum halben Volum wurde die Mutterlauge ziemlich dickflüssig, eine Krystallisation tritt jedoch nicht mehr ein. Die zuerst ausgeschiedenen Krystalle wurden aus 90 proz. Alkohol umkrystallisiert und gaben dann feine, prismatische Krystalle in astähnlichen Anhäufungen. Schmp. 199,5—200° (unkorr.). Dies ist derselbe Schmelzpunkt wie der des neutralen Salzes, und im Gemisch mit sowohl ca. 20 % als auch ca. 80 % von diesem blieb der Schmelzpunkt unverändert, weshalb die beiden Salze als identisch anzusehen sind.

Neutrales äpfelsaures l-Amin, $[C_6H_5CH_2CH(C_6H_5)NH_2]_2.C_4H_6O_5.H_2O$, krystallisiert aus Wasser in mikroskopischen, farblosen Nadeln. Leicht löslich in siedendem Wasser. 2,004 ccm einer bei 20,0° gesättigten Wasserlösung gaben 0,0490 g bzw. 0,0493 g im Vakuumexsiccator getrocknetes Salz. Die Löslichkeit bei dieser Temperatur ist dann 25,0 g oder 0,0457 Mol pro Liter Lösung, berechnet für Salz mit 1 Mol Krystallwasser. Die Drehung der bei 20,0° gesättigten Lösung war im 0,5 dm-Rohr $\alpha_D^{20°} = -0°53'$. $[\alpha]_D^{20°} = -70°$. $[M]_D^{20°} = -382°$. Schmp. 171° (unkorr.).

Das bei Zimmertemperatur an der Luft getrocknete Salz enthält 1 Mol Krystallwasser. Im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure verliert es $^1/_2 H_2O$, das es beim Liegen an der Luft wieder aufnimmt.

0,6956 g luftgetrocknetes Salz verlieren im Vakuum 0,0119 g Wasser.

Berechnet für $C_{32}H_{36}O_5N_2.H_2O$:		Gefunden:
H_2O	1,65	1,71 %.

Beim Liegen an der Luft nehmen 0,6837 g wieder Wasser auf bis zu 0,6954 g.

0,1779 g, im Vakuumexsiccator getrocknet, gaben 0,4643 g CO_2 und 0,1089 g H_2O.

Berechnet für $C_{32}H_{36}O_5N_2.{}^1/_2H_2O$:		Gefunden:
C	71,47	71,20 %
H	6,93	6,85 „ .

Saures äpfelsaures l-Amin, $C_6H_5CH_2CH(C_6H_5)NH_2.C_4H_6O_5$, krystallisiert aus Wasser in mikroskopischen, farblosen Prismen. Aus einer bei 20,0° gesättigten Wasserlösung wurden 2,004 ccm auspipettiert, und krystallisierten 0,1028 g bzw. 0,1027 g im Vakuum über Schwefelsäure bis zum konstanten Gewicht getrocknete Substanz, d. h. eine Löslichkeit von 51,3 g pro Liter Lösung. Die gesättigte Lösung dreht im 1 dm-Rohr $\alpha_D^{20°} = -2°51'$. $[\alpha]_D^{20°} = -56°$. $[M]_D^{20°} = -191°$. Berechnet für Salz mit $^1/_2 H_2O$. Schmp. 139—140° (korr.).

0,1831 g, im Vakuumexsiccator getrocknet, gaben 0,4276 g CO_2 und 0,1059 g H_2O.

Berechnet für $C_{18}H_{21}O_5N.{}^1/_2H_2O$:		Gefunden:
C	63,50	63,71 %
H	6,52	6,47 „ .

Carbamid des 1-Amins, $C_6H_5CH_2CH(C_6H_5)NHCONH_2$. Diese Verbindung ist aus salzsaurem 1-Amin und Kaliumcyanat in alkoholisch-wäßriger Lösung hergestellt und krystallisiert in farblosen Nädelchen. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser. Schmp. 109—110° (korr.). Für die inaktive Verbindung haben Leuckart und Janssen den Schmp. 98—99°, Purgotti[1]) 98° gefunden.

0,1103 g, in absolutem Alkohol zu 25,04 ccm gelöst, zeigen im 2,2 dm-Rohr die Drehung

$$\alpha_D^{15°} = -0° 12'. \quad [\alpha]_D^{15°} = -21°. \quad [M]_D^{15°} = -50°.$$

0,5811 g, über Schwefelsäure getrocknet, gaben 56,11 ccm N (feuchtes) bei 16° und 772 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{16}ON_2$:		Gefunden:
N	11,7	11,4 %.

Acetyl-d-amin, $C_6H_5CH_2CH(C_6H_5)NH.COCH_3$, wurde durch Zusatz von Essigsäureanhydrid im Überschuß zu einer Ätherlösung des freien d-Amins hergestellt. (Eine zum Darstellen der entsprechenden inaktiven Verbindung von Leuckart und Janssen angegebene Methode.) Es trat hierbei Wärmeentwicklung ein und der Äther geriet ins Sieden. Sehr leicht löslich in heißem Alkohol, ziemlich schwer in kaltem. Krystallisiert aus Alkohol sehr schön in farblosen Nadeln. Schmp. 168,5° (unkorr.). Schmp. des inaktiven Körpers siehe oben.

0,1646 g, in absolutem Alkohol zu 25,04 ccm gelöst, zeigen im 2,2 dm-Rohr die Drehung

$$\alpha_D^{20°} = -0° 13'. \quad [\alpha]_D^{20°} = -15°. \quad [M]_D^{20°} = -36°.$$

Die Drehungsrichtung ist also der des entsprechenden Amins umgekehrt.

0,1624 g, im Vakuumexsiccator getrocknet, gaben 0,4761 g CO_2 und 0,1048 g H_2O.

Berechnet für $C_{16}H_{17}ON$:		Gefunden:
C	80,29	79,98 %
H	7,16	7,22 „ .

Lund, Universitätslaboratorium, im Juli 1919.

[1]) Gazz. 23 [2], 225 (1893).

Über vegetabilische Holzleime.

Von

Ernst Stern.

(Eingegangen am 6. November 1920.)

Die Frage nach einem vegetabilischen Holzleim lag schon in den Jahren vor dem Kriege vor, aber die ausreichende Versorgung der Verbraucher mit tierischem Leim ließ ihre erfolgversprechende technische Entwicklung als wenig aussichtsvoll erscheinen und damit fehlte auch der Anreiz, sich eingehend um die Lösung der Frage zu bemühen. Im Verlauf des Krieges und besonders in der Nachkriegszeit änderte sich die Sachlage insofern, als die Erschließung neuer Quellen eiweißhaltiger Futtermittel von größter Bedeutung wurde.[1]) Hierzu kam besonders in der Nachkriegszeit die zeitweilig bedrohliche Leimknappheit, die in der jüngsten Zeit nur dadurch gemildert erscheint, weil die Holz verarbeitenden Industrien in außerordentlichem Maße von dem allgemeinen wirtschaftlichen Tiefstande betroffen sind.

Diese beiden Umstände haben die Aussichten für den Ersatz des Glutinleimes durch einen Kohlehydratleim günstig beeinflußt. Unter den als Ausgangsstoffen geeigneten Kohlehydraten steht die Stärke, besonders die Kartoffelstärke[2]), an

---

[1]) Vgl. z. B. Denkschrift über wirtschaftl. Maßnahmen aus Anlaß des Krieges Nr. 225, S. 53. Es heißt hier: „Von allen wirtschaftlichen Maßnahmen ist z. B. die Erschließung neuer Quellen, namentlich von eiweißhaltigen Futterstoffen, wohl mit die dringendste —". Die Äußerung trifft auch heute noch in vollem Umfange zu. Vgl. auch A. Morgen, Der Futterwert der nichteiweißartigen und eiweißähnlichen Stickstoffverbindungen. Ref. Z. f. Spirit.-Ind. Nr. 33, 1920; ferner Arbeiten von Carl Voigt, Gerlach, Ellenberger, Grimmer, Zuntz.

[2]) Deutschland stand vor dem Kriege an der Spitze aller Kartoffeln anbauenden Länder. Für 1909 wird als geerntete Menge 46,7 Millionen, für 1911 nur 34,4 Millionen Tonnen angegeben; 1913 sollen 54121146 t auf einer Anbaufläche von 3412301 ha geerntet worden sein. Der Durch-

erster Stelle, daneben kommt vor allem die Cellulose in Betracht.

Die vegetabilischen Holzleime nehmen ihren Ausgang von den sog. alkalischen und halbalkalischen Pflanzenleimen, die seit vielen Jahren bekannt sind und deren Verwendung in der Holzindustrie als Ersatz für tierischen Leim ebenfalls seit langem vorgeschlagen worden ist.[1]) Die Pflanzenleime haben aber neben den tierischen Leimen (Knochenleim und Lederleim) in den Holz verarbeitenden Industrien keinen Fuß gefaßt; trotzdem hat es auch im Holzgewerbe schon immer gewisse Verwendungsgebiete für vegetabilische Leime gegeben, aber die Anforderungen, die an einen Holzleim zu stellen sind, werden von den bekannten vegetabilischen Leimen nicht erfüllt.

---

schnittsertrag der deutschen Kartoffelernte der letzten 10 Friedensjahre berechnete sich zu 49120929 t. Rechnen wir rund 500000000 dz, so bekommen wir der Größenordnung nach folgende Verteilung der Kartoffelproduktion:

für Speisezwecke	144000000 dz
für Kartoffeltrocknerei	6000000 dz
für Saatzwecke	66000000 dz
sonst. Verbrauch (Futter) u. Verlust .	246000000 dz
für Brennerei	23000000 dz
für Stärkeindustrie	15000000 dz
zusammen	500000000 dz

Für gewerbliche Zwecke wurden also nur rund 7,6% unserer Kartoffelproduktion verwendet; hiervon entfallen auf die gesamte Stärkeindustrie 3%, ein im Vergleich zu den bedeutenden Mengen, die für Ernährungs- und Verfütterungszwecke zur Verfügung stehen, kleiner Betrag. Zur richtigen Beurteilung der Sachlage muß man ferner noch berücksichtigen, daß vor dem Kriege mindestens 10% unserer Kartoffelproduktion jahrein jahraus durch Fäulnis verdorben sind und erst in den letzten Jahren vor dem Kriege hat man durch Schaffung der Kartoffeltrocknungsanstalten begonnen, dieser gewaltigen Nahrungsmittelvergeudung Einhalt zu tun.

Die Dextrinerzeugung konnte auf 250000 dz geschätzt werden, eine Menge, die bei einem Stärkewert von 90 Millionen dz unserer gesamten Kartoffelproduktion nur 0,28% ausmacht. In der Nachkriegszeit haben sich nun allerdings die Verhältnisse ganz erheblich zu unseren Ungunsten verschoben, aber trotzdem würde die Herstellung erheblicher Mengen eines Holzleimes aus Kohlehydraten unsere Ernährungslage nicht merklich berühren.

[1]) Chem.-Techn. Rezept-Taschenbuch für die gesamte Holzindustrie, herausgegeben von Wilh. Schmidt, Berlin 1882.

Vor etwa neun Jahren wurde die Aufmerksamkeit von neuem auf die vegetabischen Holzleime hingelenkt durch eine Reihe von Patenten, die von der Perkins Glue Comp., Landsdale, Penns., V. St. A., in Amerika, Deutschland, England und Frankreich erwirkt wurden.[1]) In diesen Patenten wurde erneut auf die an sich bekannte Beobachtung hingewiesen, daß Auflösungen von Stärke in Alkalilaugen eine ungewöhnlich hohe Klebkraft besitzen, durch die sie für die Holzleimung geeignet erscheinen. Allerdings waren der Perkins Glue Gesellschaft offenbar auch die großen Mängel nicht entgangen, die der Alkalistärke anhaften, sobald man sie in der Praxis alz Holzleim verwenden will.

Es ist eine ganz bekannte Beobachtung, daß Stärkehydrosole einer zeitlichen Veränderung unterliegen, die schließlich zu einer Ausflockung oder Verkleisterung führt. Die Erscheinung wurde von L. Maquenne[2]) und Roux[3]) genauer untersucht und Retrogradation oder Rückbildung genannt. Die natürliche Stärke ist wahrscheinlich ein Gemisch verschiedener Amylosen, die in der Zelle durch Retrogradation zur Ausscheidung kommen. Tiefe Temperatur, Säuren ($2{,}5—12{,}5 . 10^{-\frac{3}{n}}$) und sehr verdünnte Basen ($1 . 10^{-3}$ NaOH) begünstigen die Retrogradation. Auch in der Alkalistärke treten diese Rückbildungsprozesse ein (Dehydratation); die anfänglich streichbare und verhältnismäßig flüssige Alkalistärke wird nach einiger Zeit zäh, sie verliert die anfängliche Elastizität und Flüssigkeit und dringt nicht mehr genügend leicht in die Holzporen ein.

Die Perkins Glue Gesellschaft versucht, diese Nachteile dadurch zu beseitigen, daß sie das Stärkemolekül einem begrenzten Abbau durch Säuren, beispielsweise durch 1—3 prozentige Schwefelsäure, unterwirft. Durch die Untersuchung von A. Fernbach und J. Wolff[4]) wissen wir, daß bei vor-

---

[1]) Amerik. Patente: Nr. 1020655, 1020656, 10206657, 1078691, 1078692; Franz. Patente: Nr. 436297 und Zusätze Nr. 17134, 17135, 18363; Engl. Patente: Nr. 24692/1911; D.R.P. Nr. 282609 und Zusatzanmeldungs-P. Nr. 31858.

[2]) Maquenne, Compt. rend. 137, 88, 797, 1266 (1903).

[3]) Roux, Ann. chim. phys. (8) 9, 179 (1906).

[4]) Compt. rend. 140, 1403 (1905); vgl. auch Fouard, Compt. rend. 146, 285 (1908).

sichtiger Behandlung von Stärke mit verdünnten Säuren zunächst kein hydrolytischer Abbau eintritt, sondern die Stärke entascht und nimmt dadurch allmählich den Charakter löslicher Stärke an. Im mikroskopischen Aussehen der Stärke hat sich hierbei nichts geändert, diese Beobachtung benutzt man schon sehr lange zur Bereitung löslicher Stärke nach Lintner.[1]) Die Annahme Perkins, daß es sich hierbei um eine Katalyse handelt, ist unwahrscheinlich, allerdings setzt die Säurehydrolyse der Stärke außerordentlich leicht ein, und die Begrenzung des Entaschungsprozesses gegenüber der Hydrolyse ist sehr unsicher, wenn es sich um die Verarbeitung großer Mengen handelt. Die Retrogradation wird trotzdem eintreten, solange noch unangegriffene Amylosen in größerer Menge vorhanden sind. Deshalb wird auch die Anwendung der entaschten Stärke in trockener Form bevorzugt, und die Ausführung des Lösungsprozesses dem Verbraucher überlassen.

Diese Nachteile in Verbindung mit gleichgerichteten Erfahrungen aus der Praxis waren für mich die Veranlassung, nach einer anderen Lösung des Holzleimproblems zu suchen. Hierbei ging ich von der Stärkeviscose aus. Die Stärkeviscose ist zuerst von Cross, Bevan und Briggs beschrieben worden[2]); sie fanden, daß das Natriumsalz dem der Zellstoffviscose entspricht und nahmen an, daß die ursprüngliche Reaktion im stöchiometrischen Verhältnis $C_6H_{10}O_5 : CS_2NaOH$ verläuft. Die Stärke soll dabei einen gelinden hydrolytischen Abbau zu löslichen Derivaten erfahren. Die Darstellung geschieht in der Weise, daß zu einer Lösung von Stärke in 5—20prozentiger Natronlauge Schwefelkohlenstoff zugesetzt wird; nach einigen Stunden bildet sich eine dicke Masse, die allmählich reift. In der Folge ist die Stärkeviscose von H. Ost, Westhoff und Gessner[3]) genauer untersucht worden. Von der Zellstoffviscose ist bekannt, daß die Viscosität beim Reifen zunächst stark abfällt, dann aber wieder ansteigt, bis schließlich die Cellulose in kolloider Form zur Abscheidung kommt. Ganz anders verhält sich die Stärkeviscose, zwar tritt auch hier ein Reifungsprozeß ein, aber schließlich nähert sich das System

[1]) Dies. Journ. [2] **34**, 378.
[2]) Journ. Chem. Soc. **91**, 612 (1907).
[3]) Ann. Chem. **382**, 340 (1911).

einem konstanten Endzustand, ohne daß eine Koagulation oder, wie wir hier besser sagen, eine Retrogradation eintritt. Dieses schon von Ost und seinen Mitarbeitern beobachtete Verhalten und meine orientierenden Versuche (Tabelle 1 und Fig. 1) veranlaßten mich, die Stärkeviscose für den vorliegenden Zweck näher zu untersuchen. Ost beschreibt das gereinigte Stärkexanthogenat als ein gelbes Pulver, das als normales Xanthogenat die Zusammensetzung

$$\left(C_6H_8O_3\begin{matrix}ONa\\OCSSNa\end{matrix}\right)_n$$

haben soll.

Tabelle 1.

II/1. 50 g Stärke.
30 g CS_2.
100 ccm 25 prozent. Natronlauge.

II/2. 50 g Stärke.
35 g CS_2.
115 ccm 25 prozent. Natronlauge.

II/4. 50 g Stärke.
45 g CS_2.
140 ccm 25 prozent. Natronlauge.

II/5. 50 g Stärke.
50 g CS_2.
140 ccm 25 prozent. Natronlauge.

Die Stärkeviscosen werden mit 350 ccm Wasser verdünnt und die Viscosität (η) bestimmt.

Viscosimeter: 4 mm Capillare; Temperatur: 25°.

Zeit in Tagen	II/1.	II/2.	II/4.	II/5.
1	110,2	115,5	141	92
4	85	91,3	100	71,8
8	65	77,3	85,3	56,9
18	44,9	56,2	58	39,5
26	37,5	48	49,5	38,9
35	24,8	34	34	21,5
48	19,2	26,2	24,2	15,8
64	16,2	19	17,6	13
95	12,5	15	13,8	10

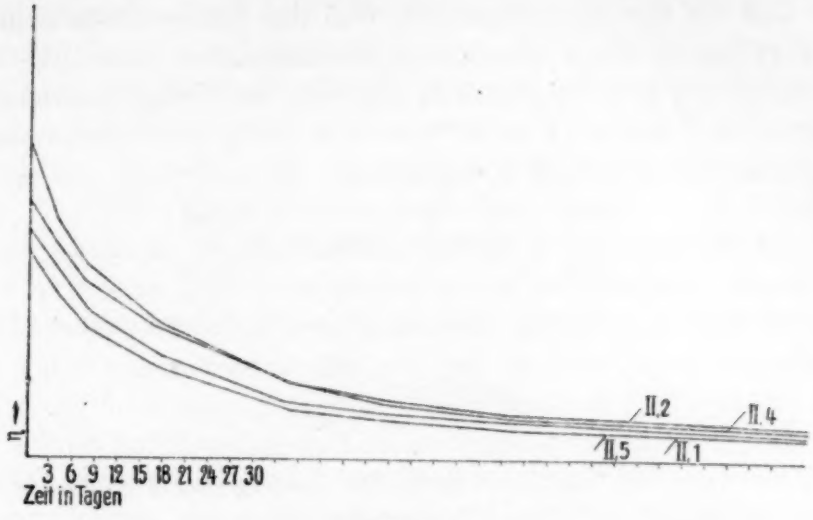


Fig. 1.

Um zu einem Einblick in die Vorgänge der Stärkexanthogenatbildung zu gelangen, müssen wir uns kurz mit der Alkalistärke beschäftigen. Aller Wahrscheinlichkeit nach stellt ja das Stärkekorn keineswegs eine chemisch einheitliche Substanz dar. Maquenne und Roux[1]) nehmen an, daß die Stärke zu 80—85% aus Amylosen besteht, die durch Malz leicht verzuckert werden, während 15—20% schwer hydrolysierbare Amylopektine bilden. Später versuchte Mme. Gruzewska, die von Maquenne und Roux postulierten Amylosen vom Amylopektin zu trennen.[2]) Fernbach[3]) wies auf den Phosphorgehalt als wesentlichen Bestandteil des Stärkekorns hin; er fand im Mittel 177 mg P_2O_5 auf 100 g Reinstärke. Die Frage nach der chemischen Bindung des Phosphors bleibt zunächst offen. Später haben Fernbach und Wolff[4]) die Ansicht geäußert, daß die saure Reaktion der Kartoffelstärke auf das Vorhandensein primärer oder sekundärer Phosphate zurückzuführen sei.[5]) Samec[6]) schließt sich dieser Auffassung an

[1]) Ann. chim. phys. (8) **9**, 179 (1906); vgl. auch Maquenne, Bull. soc. chim. (3) **35**, 1—15 (1906).

[2]) Compt. rend. **146**, 540 (1909); **152**, 785 (1911).

[3]) Compt. rend. **138**, 428 (1901).

[4]) Compt. rend. **140**, 1403 (1903).

[5]) Vgl. hierzu auch Demoussy, Compt. rend. **142**, 933 (1905).

[6]) Studien über Pflanzenkolloide bes. II, III und IV (Kolloidchem. Beihefte, Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden).

und hält es für wahrscheinlich, daß die Stärkesubstanz ganz oder teilweise einen Stärkephosphorsäureester darstellt, der vielleicht mit dem Amylopektin identisch ist.[1]) Die Einwirkung verdünnter Laugen (1×10^{-4} bis $1 \times 10^{-\frac{2}{n}}$) auf Stärke kann man sich folgendermaßen vorstellen:

$$RCH_2O-P\begin{cases}OH\\ \!=\!O\\ OH\end{cases} + KOH = RCH_2O-P\begin{cases}OK\\ \!=\!O\\ OH\end{cases} + H_2O\,.$$

Bei weiterer Einwirkung von Lauge wäre ein sekundäres Salz

$$RCH_2O-P\begin{cases}OK\\ \!=\!O\\ OK\end{cases}$$

anzunehmen. Bei Einwirkung stärkerer Laugen steht die Stärke unter wesentlich anderen Reaktionsbedingungen: sie geht unter vollständiger Verquellung und Bildung von Amylaten (Alkalistärke) in Lösung. Über die Vorgänge bei der Einwirkung von stärkeren Laugen auf Stärke gehen die Auffassungen ähnlich wie bei der Cellulose weit auseinander. Bei der Cellulose nahm Gladstone bestimmte Alkaliverbindungen an, deren Existenz von Vieweg[2]) wahrscheinlich gemacht worden ist. Es ist möglich, daß beim Mercerisieren Alkalicellulosen $(C_6H_{10}O_5)_2NaOH$ bis $(C_6H_{10}O_5)_2(NaOH)_2$ entstehen. Ähnlich nehmen Pfeiffer und Tollens[3]) die Existenz von Stärke-Kalium und -Natrium $(C_{24}H_{41}O_{21}K)(Na)$ an, das sie durch Umfällung der Alkalistärke mit Alkohol darstellten.[4])

Fouard[5]) ist als Vertreter der rein physikalischen Auffassung der Alkalistärken zu bezeichnen; er verneint die Existenz einer chemischen Verbindung von Stärke mit Alkali überhaupt. Die lösende Wirkung des Alkalis auf Stärke ist eine Wirkung der Hydroxylionen; bei gleicher Hydroxylionen-

---

[1]) Der Stärkeinhalt des Kerninnern ist größer als in den Außenschichten. $1\,P_2O_5 = 142$ binden etwa 80000 Tle. Stärke, falls die gesamte Stärkesubstanz als amylphosphorsaures Salz gebunden wäre; das ist unwahrscheinlich.

[2]) Ber. **40**, 441 u. 3876 (1907); **41**, 3269 (1908).

[3]) Ann. Chem. **210**, 285 (1881).

[4]) Vgl. auch Lintner, Verbindungen der Stärke mit alkalischen Erden. Z. f. angew. Chem. **8**, 232 (1888).

[5]) L'état colloidal de l'amidon et sa constitution physico-chimique. S. 56 u. f. (Laval, Paris 1911).

konzentration üben die verschiedenen Alkalien die gleiche lösende Wirkung auf kolloide Stärke aus. Der Lösungszustand wird also beispielsweise für ein Hydrosol von 50 g/1000 durch 0,025 g Mol/Liter KOH, aber erst durch 6,54 g Mol Ammoniak/Liter erreicht; die chemische Auffassung versagt hier nach **Fouard**. Er kommt zu folgendem Schluß: 1. Il n'existe aucun composé chimique d'amidon et de potasse; 2. La potasse provoque une désaggrégation de la molécule d'amidon en éléments-moléculaires plus simples. 3. Il peut exister une réaction d'adsorption de l'alcali par le produit de désaggrégation du complexe d'amidon. Der letzte Schluß stützt sich vor allem auf Gleichgewichtsbestimmungen Stärke–Alkali in alkoholischer Lösung, die auf eine typische Absorptionskurve führen.

Ich habe ebenfalls eine Reihe von Gleichgewichtsbestimmungen in der Weise durchgeführt, daß 10 g einer Alkalistärke bestimmter Zusammensetzung mit 200 ccm alkoholischer Kalilauge von wechselndem Gehalt an Alkali bis zum Eintritt des Gleichgewichts geschüttelt wurden (4 Stunden). Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle 2 vereinigt; die Analysenresultate sind alle auf NaOH umgerechnet.[1]) Trägt man als Abszisse g NaOH/100 ccm, als Ordinate die von 10 g der ursprünglichen Alkalistärke, entsprechend 3,033 g Stärke, gebundene Menge Alkali auf, so erhält man eine Adsorptionskurve, die sich scheinbar dem Endwert $C_6H_{10}O_5$: NaOH nähert. Weitere Versuche haben mich aber belehrt, daß wir hier keineswegs einen Grenzwert haben; bei Anwendung höherer Alkalikonzentrationen (12 g KOH) werden erheblich größere Alkalimengen gebunden. Wenn man von jeweils frisch bereiteten Lösungen Kalihydrat ausgeht, so erhält man eine die erste überlagernde Kurve; man kann diese höheren Werte dahin deuten, daß die Stärke zu teilweise kleineren Molekülen abgebaut ist und deshalb ein definierter Endwert überhaupt nicht beobachtet werden kann. Mit der Annahme einer bestimmten einzelnen Alkalistärkeverbindung kommt man natürlich angesichts dieser Befunde nicht weiter.

---

[1]) NaOH und KOH verhalten sich völlig gleichartig.

Tabelle 2.

Gleichgewicht Stärke–Alkali.

a) Je 10 g Alkalistärke (30,33 % Stärke und 2,47 % Alkali (NaOH) werden, mit 15 ccm Wasser verdünnt, in alkoholische Kalilauge steigender Konzentration eingetragen und bis zum Eintritt des Gleichgewichtes geschüttelt (4 Stunden).

Anfangszusammensetzung der alkohol. Kalilauge		Titer nach 4 Stunden Schütteldauer	g NaOH/ 100 ccm	Alkaligehalt der Stärkefällung im Gleichgewicht	g NaOH	g NaOH/ 1 $C_6H_{10}O_5$ = 162 g Stärke
ccm alkohol. Kalilauge, 60 g KOH im Liter	ccm Alkohol, sp. G. 0,820 = 91 %					
—	200	7,9 ccm $^1/_{100}$-n-HCl	0,0316	6 ccm $^1/_2$-n-HCl	0,120	6,44
—	200	8,2 „ „ „	0,0330	6,5 „ „ „	0,130	6,92
—	200	7,1 „ „ „	0,0248	7,4 „ „ „	0,148	7,90
3	197	25 „ „ „	0,100	9,70 „ „ „	0,194	10,32
5	195	23,3 „ „ „	0,093	12,60 „ „ „	0,252	13,42
10	190	36,9 „ „ „	0,148	14,6 „ „ „	0,292	15,54
20	180	6,7 „ $^1/_{10}$-n-HCl	0,268	16 „ „ „	0,320	17,02
		6,8 „ „ „	0,272	18,9 „ „ „	0,378	20,11
30	170	10,3 „ „ „	0,412	20,5 „ „ „	0,410	21,82
40	160	14 „ „ „	0,560	24,1 „ „ „	0,482	25,65
50	150	17,2 „ „ „	0,688	25,3 „ „ „	0,506	26,30
		16,5 „ „ „	0,666	25,8 „ „ „	0,516	27,45
60	140	20,8 „ „ „	0,832	27 „ „ „	0,540	28,73
70	130	23,5 „ „ „	0,940	29,2 „ „ „	0,584	31
80	120	30 „ „ „	1,200	31,6 „ „ „	0,632	33,62
100	100	36 „ „ „	1,440	33,4 „ „ „	0,668	35,54
120	80	43,5 „ „ „	1,740	37,4 „ „ „	0,748	39,70
140	60	9,45 „ $^1/_2$-n-HCl	1,890	35,4 „ „ „	0,708	37,66
160	40	58,4 „ $^1/_{10}$-n-HCl	2,336	38 „ „ „	0,760	40,43

160	40	58,4	„	$^1/_{10}$-n-HCl	2,336	38	„	„	„	0,760	40,43

b) Die Kalilauge wurde vor jedem Versuch frisch bereitet.

g KOH	ccm Alkohol, sp. G. 0,820	Titer im Gleichgewicht	g NaOH auf 100 ccm	Alkaligehalt der Stärkefällung	g NaOH	g NaOH/ 1 $C_6H_{10}O_5$
1,2	200	8,45 ccm $^1/_{10}$-n-HCl	0,338	20,6 ccm $^1/_2$-n-HCl	0,412	22,2
3	200	18,65 „ „ „	0,746	28,5 „ „ „	0,570	30,7
6	200	40 „ „ „	1,600	40,9 „ „ „	0,818	44,0
8	200	9,5 „ $^1/_2$-n-HCl	1,900	41,2 „ „ „	0,824	44,4
		9,6 „ „ „	1,920	40,4 „ „ „	0,808	43,5
10	200	12,9 „ „ „	2,580	45,9 „ „ „	0,918	49,5
12	200	14,77 „ „ „	2,952	46,6 „ „ „	0,932	50
15	200	18,65 „ „ „	3,730	52,5 „ „ „	1,050	56

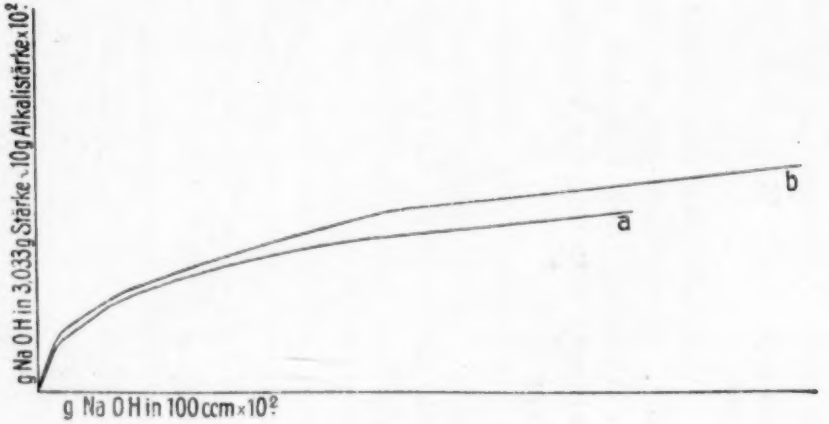


Fig. 2.

Mangels sicherer Kenntnis von dem Bau des Stärkemoleküls ist es nicht leicht, eine Vorstellung über die Beziehungen Stärke zu Alkali zu entwickeln; aber so viel erscheint mir sicher, daß Stärkealkaliverbindungen mit demselben Recht anzunehmen sind, wie Alkalicellulosen und Saccharate. Wir müssen annehmen, daß beim Zusammenbringen von Stärke mit Laugen Amylosate gebildet werden, die stark hydratisiert sind; dieser Lösungszustand der Stärke kann schon durch verhältnismäßig geringe Mengen Alkali hervorgerufen werden, weil die stark hydratisierten Amylosate das Lösungsmittel für die chemisch noch nicht oder wenig veränderten Stärkeanteile abgeben.

Überläßt man ein solches Stärkealkali–Stärkesystem der Ruhe, so scheiden sich die Amylosen allmählich wieder aus, ein Vorgang, der äußerlich als Retrogradation in die Erscheinung tritt und im Viscosimeter verfolgt werden kann (vgl. Figur 3).

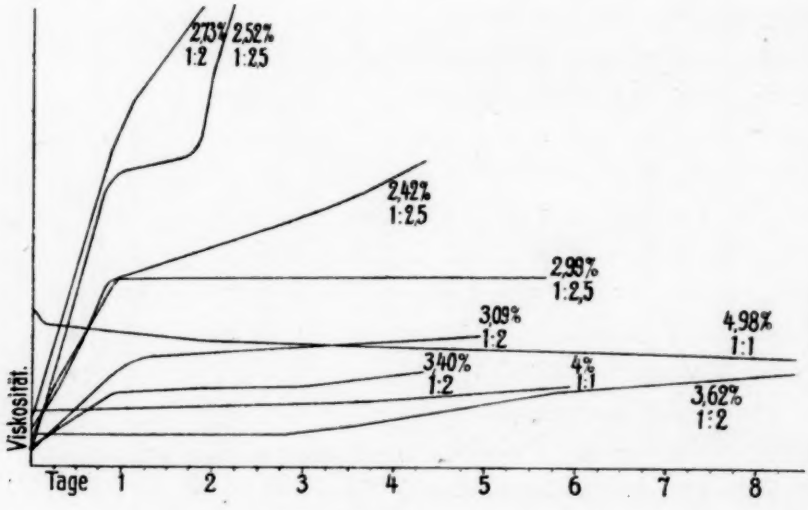


Fig. 3.

Die Messungen wurden mit 33 prozent. Alkalistärke durchgeführt. Die Prozentzahlen bedeuten Alkaligehalte (NaOH), bezogen auf die ursprüngliche Alkalistärkelösung, darunter ist die Verdünnung angegeben.

Tabelle 3.

Alkalistärke: 30,1% Stärke, 2,58% NaOH. Verdünnung 1 : 1.

Zeit	Zusatz an $^1/_2$-n-NaOH auf 150 g	Durchflußzeit in Sekunden	Innere Reibung, bezogen auf Paraffinöl = 1
—	—	267,4	3,26
20′	+0,2 ccm	246,0	3,00
30′	+0,3 „	246,0	3,00
45′	+0,5 „	249,0	3,04
60′	+0,5 „	244,0	2,98
75′	+0,7 „	243,0	2,97
80′	+1,7 „	245,0	2,99
100′	+1 „	252,0	3,08
18 Stunden	—	206,8	2,50
21 „	—	201,0	2,45
2 Tage 17 Stdn.	—	188,0	2,30

Mit steigender Alkalikonzentration geht schließlich die gesamte Stärke als hydratisiertes Amylat in Lösung. Damit setzt aber auch ein fortschreitender Abbau zu kleineren Molekülkomplexen ein, der wieder die Bildung neuer reaktionsfähiger Gruppen zur Folge hat. Die abbauende Wirkung des Alkalis läuft der Retrogradation parallel und überlagert sie schließlich vollständig. Das Absinken der Viscosität von Alkalistärken mit höherer Alkalikonzentration ist daher sehr wahrscheinlich ein sekundärer Prozeß. Hierfür spricht auch die Beobachtung (Tabelle 3), daß ein Zusatz von $^1/_2$-n-Natronlauge zu einer Alkalistärke (30,1% Stärke, 2,58% NaOH) zuerst nur einen ganz geringen Einfluß auf die Viscosität hat; erst nach längerer Zeit sinkt die Viscosität als Anzeichen einer einsetzenden Molekülzerkleinerung. Diese Molekülzertrümmerung wird noch deutlicher, wenn man die Einwirkung des Alkalis bei erhöhter Temperatur (75°) verfolgt. Gleichzeitig nimmt auch das Drehungsvermögen der Stärke ab und strebt, wie schon Fouard gezeigt hat, vom Anfangswert 191,5 dem Wert für Maltose 137—138 zu. Wir werden also niemals ein bestimmtes Verhältnis Stärke und Alkali erwarten können, sondern nach Maßgabe des jeweiligen chemischen und physikalischen Zustandes wird sich ein Gleichgewicht herausbilden.

Die Einwirkung von Alkali auf Stärke stellt jedenfalls einen jener Grenzfälle zwischen chemischer Reaktion und Adsorptionsvorgang dar, wie sie auch in der Bildung von Ferriarseniaten aus Eisenhydroxyd und arseniger Säure[1]) oder für die Einwirkung von Natriumalizarat auf Ferrihydroxyd[2]) vorliegen, und wie sie vielleicht auch bei der Gerbung oder der Vulkanisation anzunehmen sind. Auch das Eiweiß ist ja eine schwache Säure, die nach Zusatz von Alkali stark hydratisiert ist.[3]) Wir haben es also keineswegs mit einem vereinzelten Fall zu tun. Adsorptionsvorgänge sind in den meisten Fällen von chemischen Prozessen nicht so verschieden, wie es manchmal betont wird; diese Auffassung wird gerade in letzter Zeit auch von anderer Seite vertreten.[4])

Einen Einblick in das Verhalten der Alkalistärken bzw. der Viscose konnte man von Leitfähigkeitsmessungen erwarten. Mit anderen lyophilen Kolloiden teilt die Stärke die Eigenschaft, die Leitfähigkeit stark herabzusetzen. Es wurde z. B. für $^1/_2$-n-Natronlauge $\varkappa = 0{,}1282$, also $\lambda = 256$ bestimmt (ber. nach Kohlrausch für unendliche Verdünnung: 247). Stufenweiser Zusatz von 0,29 g, 0,33 g, 0,475 g Stärke zu 25 ccm $^1/_2$-n-Natronlauge erniedrigte λ auf 204, 174, 147. Der Einfluß der Stärke auf die Leitfähigkeit geht auch aus folgenden Werten hervor:

14,84 %	Stärke	1,28 %	NaOH	= 0,32 n	$\lambda = 63$	$\lambda_{\text{Länge}}$ 193
7,42 „	„	0,636 „	„	= 0,159 n	91,3	202
3,71 „	„	0,314 „	„	= 0,0785 n	130	213
1,85 „	„	0,158 „	„	= 0,0395 n	148	217

Die Leitfähigkeitserniedrigung ist durch mechanische Behinderung der Ionenwanderung oder durch chemische Bindung bzw. Adsorption der Ionen an Stärke zu erklären.[5]) Es ist auffallend, daß selbst geringe Stärkekonzentrationen die Leit-

[1]) Biltz, Ber. 37, 3138 (1904); Kolloid-Ztschr. 26, 179 (1920).

[2]) Biltz, Ber. 38, 4147 (1905).

[3]) Pauli, Kolloid-Ztschr. 7, 241 (1910).

[4]) L. Michaelis u. Rona, Biochem. Ztschr. 97, 57 (1919); N. Schilow u. L. Lepin, Adsorption als Molekularerscheinung. Z. f. physik. Chem. 94, 25—71; T. Oryng, Zur Kenntnis der Adsorptionsverbindungen. Kolloid-Ztschr. 22, 149 (1918).

[5]) Über die Theorie vgl. M. Polanyi, Biochem. Ztschr. 104, 237 bis 253 (1920).

fähigkeit stark erniedrigen, was nicht gut durch eine mechanische Behinderung zu erklären ist. Die Retrogradation, die von einem Anstieg der Viscosität um das 15—20 fache begleitet ist, beeinflußt die Leitfähigkeit von Alkalistärke ebenfalls nicht nachweisbar.

So weit die bisherigen experimentellen Erfahrungen gehen, ist eine Beeinflussung der Leitfähigkeit von Alkalistärke während des Alterungsvorganges nur bei Anwendung höherer Temperaturen (75°) zu erzwingen. Unter diesen Bedingungen setzt aber eine so tiefgreifende Veränderung des Stärkemoleküls ein, daß wir von der Betrachtung dieses Punktes hier vollständig absehen können.

Die Leitfähigkeit erniedrigende Wirkung der Stärke ist jedenfalls weniger durch mechanische Behinderung zu erklären, als dadurch, daß die Stärke Natronlauge chemisch adsorptiv bindet.

Fassen wir also zusammen, so haben wir in dem System Stärke–Alkali Retrogradation, Hydrolyse und Abbau zu kleineren Molekülkomplexen als gleichzeitig verlaufende wesentliche Vorgänge anzunehmen und es ist ganz klar, daß hier die Vorstellung einer einzelnen bestimmten chemischen Verbindung nicht weiter führt. Andererseits halte ich die Verneinung der Stärke–Alkaliverbindungen überhaupt, wie es durch Fouard geschieht, für irrig.

Diese Sachlage erschwert natürlich auch die Beurteilung des Verhältnisses der Stärkeviscosen. Der unmittelbaren Verwendung der Zellstoffviscose als Verbrauchsprodukt steht ihre Zersetzlichkeit in Verbindung mit dem hohen Gehalt an Schwefel und Alkali hindernd im Wege. Bei der Stärkeviscose liegen die Verhältnisse wesentlich günstiger. In Anlehnung an die Erfahrungen bei der Darstellung von Zellstoffviscose verwendet Ost auf 1 Mol. $C_6H_{10}O_5$ 2—3 Mol. NaOH und einen beträchtlichen Überschuß an Schwefelkohlenstoff. Bei meinen Versuchen ging ich von einer Alkalistärke aus, die auf 100 Teile Stärke mit 20 prozent. H_2O 6,75 Teile NaOH enthielt. Es entsprechen also 100 Teile Reinstärke 8,44 Teilen NaOH; die Alkalistärke entspricht also fast genau der Zusammensetzung

$$\left.\begin{matrix} C_6H_{10}O_5 \\ C_6H_{10}O_5 \\ C_6H_{10}O_5 \end{matrix}\right\rangle NaOH.$$

Alkalistärken dieser und ähnlicher Zusammensetzung lassen sich mit der berechneten Menge Schwefelkohlenstoff glatt in das Xanthogenat überführen.[1]) Ohne in Erörterungen über den mutmaßlichen Aufbau dieser Xanthogenate einzutreten, stelle ich mir diese Verbindungen wie folgt vor:

$$Na—(C_6H_{10}O_5)_6—CS—SNa.$$ [2])

Stärkexanthogenate dieser und ähnlicher Zusammensetzung sind honiggelbe bis rötliche Kolloide von ganz schwachem Geruch und ausgezeichnet durch eine hohe Bindefähigkeit für Holz.

Bemerkenswert ist das viscosimetrische Verhalten der Stärkexanthogenate im Vergleich zu den Alkalistärken (Fig. 4);

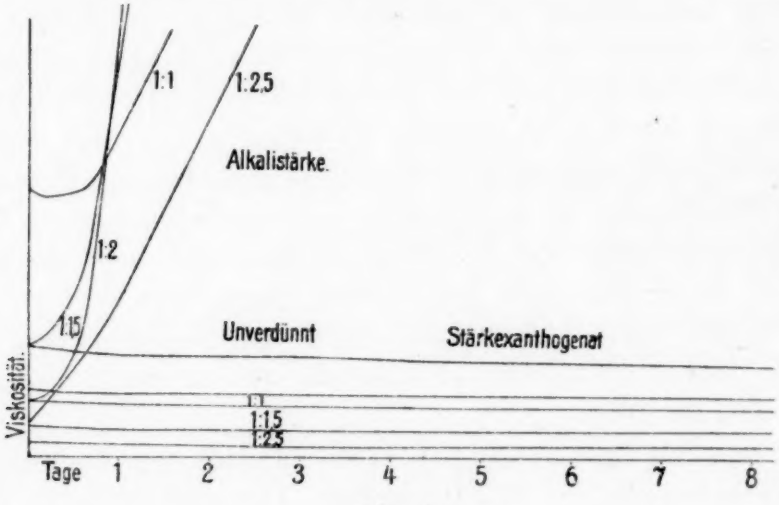


Fig. 4.

auf diesen Punkt wurde bereits an früherer Stelle hingewiesen, ich möchte aber auf diese Erscheinung hier noch einmal kurz eingehen, nicht nur wegen ihrer Bedeutung für den vorliegenden Gegenstand, sondern auch, weil die nächstliegende Annahme, daß es sich hier um eine fortschreitende Molekülzerkleinerung handelt, der Sachlage m. E. nicht gerecht wird, denn wir haben ja gesehen, daß in ganz entsprechend zusammen-

---

[1]) Z. B. $(C_6H_{10}O_5)_3\ NaOH_1\ CS_2$,
$(C_6H_{10}O_5)_6(NaOH)_2CS_2$,
$(C_6H_{10}O_5)_6(NaOH)_2 . 1{,}50\,CS_2$.

[2]) Es ist zu erwägen, diese Verbindungen als Einlagerungsverbindungen aufzufassen (Werner, Neuere Anschauungen S. 115).

gesetzten Alkalistärken und sogar noch in Alkalistärke mit wesentlich höherem Alkaligehalt eine starke Retrogradation zu beobachten ist.

Wenn tatsächlich das Absinken der Viscosität der Ausdruck einer fortschreitenden Molekülzerkleinerung wäre, so ist nicht einzusehen, warum der Vorgang nicht ganz entsprechend bei den Alkalistärken verläuft, denn die einzige chemische Ursache für eine Molekülzerkleinerung kann doch nur in der Einwirkung von Alkali auf Stärke erblickt werden. Außerdem würden derartige tiefgreifende Veränderungen der Stärkesubstanz auch leimtechnisch sofort in die Erscheinung treten, und das ist nicht der Fall. Eine Stärkeviscose, die Monate alt ist, erscheint in ihrem leimtechnischen Verhalten in keiner Weise verändert.

Prüft man die Leitfähigkeit von Stärkeviscosen als Funktion der Zeit, so kommt man zu folgendem Bilde:

Die Überführung der Alkalistärke in das Xanthogenat bedingt ein erhebliches Abfallen der Leitfähigkeit. Ganz allmählich steigt die Leitfähigkeit im Laufe von Monaten wieder an. Dieses Verhalten kann man m. E. nur so erklären, daß anfangs die Stärke einen verhältnismäßig schlecht leitenden Komplex bildet, den ich der Einfachheit halber als Einlagerungsverbindung im Sinne Werners bezeichnet habe. Daher der erhebliche Widerstandsanstieg bei ganz frischem Stärkexanthogenat gegenüber einer entsprechend zusammengesetzten Alkalistärke. Während des Reifungsprozesses, der hier offenbar sehr langsam verläuft, tritt eine teilweise Aufspaltung des Komplexes unter Bildung besser leitender Verbindungen ein, wobei die Stärke aus dem Einlagerungskomplex wieder heraustritt, aber das Stärkemolekül wird wohl im wesentlichen intakt bleiben.

Eine Stütze findet diese Auffassung darin, daß eine wirkliche Molekülzerkleinerung, wie sie etwa bei intensiver Einwirkung von Alkali auf Stärke einsetzt, eine Abnahme der Leitfähigkeit zur Folge hat, und in dem Verhalten von Salzzusätzen (Neutralsalze und alkalisch reagierende Salze), die durchgängig erniedrigend auf die innere Reibung einwirken.

Das Stärkexanthogenat ist durch eine Reihe charakteristischer Reaktionen ausgezeichnet, die in ihrer Gesamtheit

die Auffassung bestätigen, daß wir es mit einer chemisch definierten Verbindung zu tun haben. Wir wollen hier nur auf das Verhalten des Stärkexanthogenats zu Metallsalzlösungen näher eingehen. Die Metallsalzlösungen setzen sich, wie anzunehmen ist, mit dem Stärkexanthogenat zu den betreffenden Metallxanthogenaten um. Hervorzuheben ist, daß Kalkviscose, Bariumviscose und Magnesiumviscose verhältnismäßig leicht löslich sind. Chlorcalcium oder Chlorbarium, die in Alkalistärke sofort eine starke Fällung hervorrufen, rufen in Stärkexanthogenat nur eine verhältnismäßig leichte Trübung hervor. Noch charakteristischer ist das Verhalten der eigentlichen Metallsalze. Auch hier bildet sich in erster Phase das Metallxanthogenat, das aber in Gegenwart von Alkali sich zu den Hydrosolen des betreffenden Oxyds und Natriumxanthogenat umsetzt. Das Natriumxanthogenat verhindert die Ausfällung des Oxyds und wirkt als Schutzkolloid. Dieses Verhalten ist um so bemerkenswerter, weil die Stärke an sich und das Dextrin eine außerordentlich geringe Schutzwirkung ausüben. An der reziproken Goldzahl gemessen, ist sie für Gelatine gleich 100—200, für Dextrin ca. 0,1 und für Kartoffelstärke nur gleich 0,04.[1])

Arbeitet man mit Lösungen von bestimmter Konzentration, so kommt überhaupt keine Fällung zustande, sondern man erhält unter charakteristischem Farbenumschlag Lösungen von typischem Kolloidcharakter. Mit Silbernitratlösung erhält man beispielsweise eine braunschwarze Lösung von kolloidalem Silberoxyd; Quecksilberoxyd liefert eine gelbe Oxydlösung, die im Licht oder durch gelindes Erwärmen zu kolloidalem Quecksilber reduziert wird. Auch mit Nickel-, Ferro- oder Ferrisalzen, Kupfersulfat, Bleiacetat usw. werden charakteristische Lösungen erhalten, in denen auch nachheriger Zusatz von $^1/_2$-n-NaOH keine Fällung hervorruft.

Aus konzentrierteren Lösungen des Stärkexanthogenats fallen die Xanthogenate der betreffenden Metalle aus. Die Trennung von der Mutterlauge gelingt unschwer, und durch Nachwaschen mit Alkohol können die Verunreinigungen heraus-

---

[1]) Zsigmondy, Kolloidchemie S. 175; vgl. auch Biltz, Z. f. physik. Chem. 83, 697.

gelöst werden. Diese festen Xanthogenate gehen mit Wasser, nötigenfalls unter Zusatz kleiner Mengen Alkali, unter enormer Volumenvermehrung in Verquellung und zum großen Teil auch wieder in Lösung über. Auf diesem Wege können ohne Schwierigkeit kolloidale Lösungen von Silber und Quecksilber in beträchtlicher Konzentration hergestellt werden. Die Stärkeviscose erinnert in bezug auf ihr Verhalten als Schutzkolloid an die Protalbin- und Lysalbinsäure Pahls.[1])

Die Zellstoffviscose verhält sich zwar in einigen der angeführten Reaktionen ganz ähnlich, aber ihre Schutzwirkung ist viel geringer und die Lösungen sind natürlich nicht beständig.

Für die Beurteilung der praktischen Seite ist es vor allem wichtig, die Frage zu entscheiden, ob die Beständigkeit der Xanthogenate ausreichend ist, um auch bedeutende Mengen, die oft unter ungünstigen Bedingungen lagern und den wechselnden Temperaturen ausgesetzt sind, in die Hände der Verbraucher geben zu können. Hier können die Erfahrungen des Laboratoriums höchstens als Wegweiser dienen; entscheidend sind die Erfahrungen der Praxis. Die Erfahrungen, die ich in mehrjähriger Beobachtung gesammelt habe, sprechen überwiegend für die Richtigkeit meiner Annahme.

Ganz besonders schwierig ist die sachgemäße Beurteilung des Leimes vom leimtechnischen Standpunkt aus, weil es sehr unsicher ist, auf Grund der Messung bestimmter Eigenschaften ein zutreffendes Werturteil zu fällen. Die Qualität eines Tischlerleimes wird vor allem nach seiner Klebkraft, seiner Gelatinierfähigkeit und nach seiner Ergiebigkeit zu beurteilen sein. Rudeloff[2]) hat in ausgedehnten Untersuchungen Material für die Aufstellung von Normen gesammelt und empfiehlt als bestes Verfahren zur Leimprüfung die Bestimmung der Fugenfestigkeit; sie ist auch nach meinem Dafürhalten der Viscosität vorzuziehen, obwohl Beziehungen zwischen beiden Eigenschaften bestehen. Die Ermittlung der Einflüsse, die günstig oder ungünstig auf die Fugenfestigkeit wirken, ist von großer Bedeutung; ihre genaue Kenntnis ist unerläßlich, um ein vollkommen gleichmäßiges Produkt herstellen zu können. Die

[1]) Ber. 35, 2195—2244 (1902).

[2]) Mitt. aus d. Materialprüfungsamt 1918, Heft 1 u. 2; 1919, Heft 1.

Tabelle 4.

Wasserzusatz in % des Gewichtes d. Leimmasse	Proben Nr.	Beim Verleimen		Dauer der Erhärtung der Leimfuge in Stunden	Beim Erhärten		Leimfläche	Fugenfestigkeit
		relative Luftfeuchtigkeit %	Luftwärme ° C		relative Luftfeuchtigkeit %	Luftwärme ° C	qcm	kg/qcm
0	1	53	14,2	48	53 bis 58	14 bis 18	25,8	50,4
	2						25,2	52,8
	3						25,1	40,6
	4						25,2	55,6
	5						25,2	38,9
							Mittel:	47,7
5	6	53	14,2	48	53 bis 58	14 bis 18	25,2	51,2
	7						25,2	42,9
	8						25,2	50,0
	9						25,1	47,4
	10						25,2	54,4
							Mittel:	49,2
10	11	52	13,5	48	52 bis 68	13 bis 18	25,4	50,4
	12						25,1	56,6
	13						24,6	45,5
	14						24,8	54,4
	15						24,6	48,8
							Mittel:	51,1

Zum Vergleich: Knochenleim, der auf 100 Gewichtsteile trockenen Leim 150 Gewichtsteile Wasser aufgenommen hat, besitzt eine Fugenfestigkeit von 39—54 kg, im Mittel 48 kg/qcm.

Ergebnisse dieser Versuche haben aber ein vorwiegend betriebstechnisches Interesse. Selbstverständlich können die für Tischlerleim aufzustellenden Grundsätze nicht ohne weiteres auf den Xanthogenatleim übertragen werden. Ich möchte hiermit auf einen Punkt hinweisen, dessen Klarstellung wir ebenfalls den Untersuchungen von Rudeloff verdanken; er betrifft die Höchstwerte für die Fugenfestigkeit. Rudeloff hat die höchsten Fugenfestigkeiten ermittelt, die beim Verleimen von Langholz erreicht werden, ohne daß Holzteile ausbrechen; er findet für Eiche 35 kg pro qcm, für Kiefer 27 kg pro qcm. Leime mit höheren Festigkeiten sind daher für Eiche und Kiefer unwirtschaftlich. In dieser Hinsicht wird bei der Beurteilung von Leimen viel gefehlt, weil die Verwendungsgebiete zu wenig in Rücksicht gezogen werden.

Nach Versuchen des Materialprüfungsamtes ist die Fugenfestigkeit des Xanthogenatleimes als sehr günstig zu bezeichnen (vgl. Tabelle 4, S. 326).

Die Anforderungen, die an ein den Tischlerleim ersetzendes Produkt gestellt werden müssen, sind außerordentlich mannigfaltig, und letzten Endes muß man die Gesamtbeurteilung der Praxis überlassen; ich möchte aber wenigstens darauf hinweisen, daß diese Prüfung durch den Verbraucher für den Xanthogenatleim günstig ausgefallen ist.

Wenn ich mir schließlich noch ein Wort über die Aussichten des Verfahrens gestatten darf, so glaube ich, daß der Xanthogenatholzleim auch in normalen Zeitläufen seinen Platz neben dem Knochen- und Lederleim behaupten wird. Wir werden noch auf Jahrzehnte hinaus mit allen uns zur Verfügung stehenden Grundstoffen äußerst wirtschaftlich und planmäßig umgehen müssen und auch mit Rücksicht hierauf ist es nützlich, darauf hinzuweisen, daß die dauernde Einführung eines den Tischlerleim für viele Zwecke ersetzenden Holzleimes bedeutende Mengen hochwertiger Eiweißstoffe für unsere Viehhaltung dauernd frei macht und dadurch einen beträchtlicheu Posten von der Summe absetzt, die wir jahrein, jahraus für Kraftfuttermittel an das Ausland[1]) verausgaben müssen.

[1]) Wir haben vor dem Kriege für mehr als eine Milliarde Mark Futtermittel aus dem Ausland bezogen.

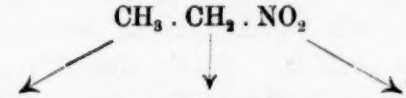
Bemerkungen zur Umlagerung der Nitroparaffine;

von

E. Bamberger.

(Eingegangen am 28. Dezember 1920.)

Nach Bamberger und Rüst[1]) bildet sich beim Ansäuern einer alkalischen Lösung von Nitroäthan nicht nur, wie längst bekannt, Äthylidennitronsäure (aci-Nitroäthan), sondern auch (ein wenig) Acethydroxamsäure, sowie anscheinend Spuren von Nitrosoäthylalkohol, worauf der stechende Geruch und die himmelblaue, rasch verschwindende Farbe hindeuten.[2]) „Sollte sich diese Annahme als zutreffend erweisen, so hätte man im sukzessiven Zusatz von Lauge und Säure ein Mittel, um Nitroäthan in nicht weniger als drei Isomere umzulagern:



Äthylidennitronsäure — Acethydroxamsäure[3]) — Nitrosoäthylalkohol".

In der Vermutung, daß Nitrosoäthylalkohol vorliegt, wurden wir durch eine frühere, einem ganz anderen Gebiet entstammende Beobachtung von Bamberger und Scheutz[4]) bestärkt: auch bei der Oxydation von Acetaldoxim tritt jene rasch verschwindende blaue Farbe und jener Geruch auf — „vielleicht

---

[1]) Ber. **35**, 45 (1902).

[2]) Eine ähnliche Beobachtung machten Meister und ich bei Untersuchung der Methazonsäure (Ber. **40**, 3444). Dort muß es übrigens in Note 3 heißen: $N.NHC_6H_5$ (statt: NOH).

[3]) In der gleichen Arbeit wurde festgestellt, daß sich Nitroparaffine auch direkt, d. h. ohne Vermittlung der Metallsalze, durch Säure in Hydroxamsäuren umwandeln lassen (Ber. **35**, 49, 52, 53), was in Bezug auf die Note von Steinkopf [dies. Journ. **84**, 693 (1911)], betreffend „das Gleichgewicht Nitrokörper $\rightleftarrows$ aci-Nitrokörper", bemerkt sei.

[4]) Ber. **34**, 2031 (1901).

Nitrosoäthylalkohol $CH_3.CH(NO).OH$, durch Umlagerung von $CH_3.CH:NOOH$ entstehend“:

$$CH_3.CH:NOH \longrightarrow CH_3.CH:N(:O).OH \longrightarrow CH_3.CH.(NO).OH.$$

Wie ich die genetischen Beziehungen der drei Umlagerungsprodukte des Nitroäthans deute, ergibt sich daher von selbst; sie werden ausgedrückt durch die Formeln:

$$CH_3.CH_2.NO_2 \longrightarrow CH_3.CH:NOOH\ (I) \longrightarrow CH_3.CH(NO).OH\ (II) \longrightarrow CH_3.C.(OH):NOH\ (III).$$

Bei der Kurzlebigkeit von II konnte es nicht isoliert und seine Identität mit dem (noch unbekannten) Nitrosoäthylalkohol nicht bestimmt behauptet werden.[1]) Daher ist nicht ausdrücklich bemerkt, daß — *wenn* unsere Vermutung zutrifft — der Nitrosoäthylalkohol zweifellos im Sinne obiger Formelreihe (I → II → III) entsteht. Diese Schlußfolgerung ist so selbstverständlich, daß die Umlagerung II → III mit Sicherheit vorausgesagt werden kann.[2])

---

[1]) Auf die Möglichkeit, daß ein Pseudonitrol vorliegt, habe ich — obwohl ich es für unwahrscheinlich hielt — hingewiesen [Ber. **44**, 3071, 3072 (1911), vgl. auch Baudisch u. Coert (vgl. Anm. 2)], da Pseudonitrole öfter als Zersetzungsprodukte von Nitronsäuren auftreten (Ber. **35**, 3886; **36**, 703, 704, 707). Daß die bei der Oxydation von Acetoxim beobachtete blaue Farbe (und der stechende Geruch) „vielleicht durch Nitrosoisopropylalkohol (Umlagerungsprodukt von $(CH_3)_2:C:NOOH$)“ bedingt sind (Ber. **34**, 2031 Note; **44**, 3072), ist sehr unwahrscheinlich, da diese Erscheinungen später von Bamberger und Seligman (Ber. **36**, 703) auf die Bildung von Propylpseudonitrol zurückgeführt wurden.

[2]) Damit erledigt sich die Bemerkung von Steinkopf u. Jürgens [dies. Journ. **84**, 688, Note (1911)], „wir hätten die ... Färbung durch Anwesenheit von Nitrosoäthylalkohol erklärt, ohne aber den Schluß zu ziehen, daß die Bildung der Hydroxamsäuren sich über diese Nitrosoalkohole vollziehen könne“. Daß das „könne“ selbstverständlich ist, bemerkte ich schon in der Mitteilung von Baudisch und Coert [Ber. **45**, 1776, Note 3 (1912)]. Die ganz ähnliche Umlagerung

$$.C.(NO):N.NH. \longrightarrow .C:(NOH).N:N.$$

habe ich 3 Monate vor der Mitteilung von Bamberger und Rüst [Ber. **35**, 758 (1902)], 9 Jahre vor der von Steinkopf angenommen und bald darauf mit Pemsel [Ber. **36**, 54, 58, 59, 85, 348, 359 (1903)] als tatsächlich stattfindend erwiesen. Ich erwähne dies nur, um zu zeigen, daß jene Umlagerung (II → III vgl. den Text) gerade für mich selbstverständlich war.

Daß die mit Pemsel beschriebenen Nitrosoaldehydrazone nach Busch und Kunder [Ber. **49**, 317 (1916)] nicht C-Nitrosoverbindungen

In derselben Weise sind die Umlagerungsverhältnisse der Nitroparaffine später von Steinkopf und Jürgens[1]) gedeutet worden — nur mit dem Unterschied, daß sie statt der direkten Isomerisation von I zu II zunächst Spaltung der Nitronsäure (I) in Acetaldehyd und Angeli's Nitrosyl annehmen, die sich alsbald zum Nitrosoäthylalkohol wieder vereinigen:

$$CH_3.CH{:}NOOH\ (I) \longrightarrow CH_3.CHO + NOH\ (Ia)$$
$$\longrightarrow CH_3.CH(OH).NO\ (II) \longrightarrow CH_3.C.(OH){:}NOH\ (III).$$

Die von St. und J. theoretisch und experimentell wohl begründete Einschaltung des Zwischenglieds Ia als Vorstufe des Nitrosoäthylalkohols erscheint mir durchaus berechtigt. Durch die von ihnen beobachtete Bildung von Chlornitrosoäthan aus Nitroäthannatrium und Chlorwasserstoff ist die Vermutung von Bamberger und Rüst fast zur Gewißheit geworden — zumal Baudisch und Coert[2]) bald nachher zeigten, daß bei Angeli's Synthese der Acethydroxamsäure aus Acetaldehyd und Nitrosyl — ganz wie beim Ansäuern einer alkalischen Lösung von Nitroäthan — eine blaue, rasch verschwindende Farbe auftritt, die offenbar auf der Bildung von Nitrosoäthylalkohol beruht.

R.C.(NO).N.NHPh, sondern Nitrosamine R.CH:N.(NO)Ph sind, ändert nichts an der Sachlage. Auch B. und K. können die Annahme intermediärer Bildung von C-Nitrosohydrazonen nicht umgehen (l. c. S. 319 ihrer Mitteilung), sonst wäre die von Pemsel und mir festgestellte Umlagerung in die Oxime

$$R.C.(NO){:}N.NHPh \longrightarrow R.C{:}(NOH).N{:}NPh$$

und die Oxydation zu C-Nitroverbindungen

$$R.C.(NO){:}N.NHPh \longrightarrow R.C.(NO_2){:}N.NHPh$$

nicht verständlich. Gerade diese beiden Reaktionen bestimmten uns, die Nitrosoaldehydrazone als C-Nitrosoverbindungen anzusprechen.

Die Umlagerung $>CH.NO \longrightarrow >C{:}NOH$ ist [etwa zu gleicher Zeit (vgl. Ber. 36, 85, Note 2 (1903)) wie die von Pemsel und mir] von Jul. Schmidt [Ber. 35, 2323 (1902)], sowie Piloty und Steinbock (ibid. 3114) beobachtet worden (vgl. auch Wieland, Ann. Chem. 329, 262), nachdem der gleichartige Vorgang schon 1891 von Rob. Behrend und König (Ann. Chem. 263, 213) beim Bis-Nitrosylbenzyl festgestellt war.

[1]) Dies. Journ. 84, 688 (1911).

[2]) Ber. 45, 1777 (1912).

Ich füge hinzu, daß die Synthese des Nitrosophenylhydroxylamins aus Nitrosobenzol und Nitrosyl[1]) von Angeli ein zweifellos analoger Vorgang ist:

$$PhNO + NOH = PhN.(OH)NO^{2}),$$
$$CH_3.CHO + NOH = CH_3.CH(OH).NO,$$

bei welchem das Endprodukt indes keine weitere Veränderung erfährt und daher als solches isolierbar ist.

Man kann also mit ziemlicher Bestimmtheit sagen, daß die Umlagerung der Nitroparaffine in der von Bamberger-Rüst, sowie Steinkopf-Jürgens angenommenen Weise vor sich geht.

Bei der Oxydation von Aminen $R.CH_2.NH_2$ (oder Oximen R.CH:NOH) erhält man ebenfalls[3]) Nitronsäuren und Hydroxamsäuren:

$$R.CH_2.NH_2 \longrightarrow R.CH_2.NH(OH) \longrightarrow R.CH{:}NOH$$
$$\longrightarrow \underline{R.CH{:}NOOH(R.CH_2.NO_2) + R.C(OH){:}NOH}.$$

Es wäre indes unberechtigt, in diesem Falle auf genetische Beziehungen dieser letzten zwei Oxydationsprodukte zu schließen. Farben- und Geruchserscheinungen, die auf Zwischenbildung von Nitrosoalkoholen R.CH(NO).OH deuten, sind hier nicht beobachtet und die Menge der Hydroxamsäuren, die bei Umlagerung der Nitroparaffine stets unbedeutend ist, tritt bei der Oxydation von Aminen oder Oximen oft in den Vordergrund, übertrifft sogar bisweilen[4]) diejenige der Nitronsäuren bzw. Nitroparaffine. Man kann also mit Bestimmtheit nur von einem Nebeneinander, nicht von einem Auseinander der beiden Oxydationsprodukte sprechen, wenn auch die Möglichkeit solcher Beziehungen nicht bestritten werden kann.

In diesem Zusammenhang ist daran zu erinnern, daß bei der Oxydation von Diazotaten die zwei Isomeren[5]) — Diazo-

---

[1]) Ahrens-Hertzsche Sammlung **13**, 14 u. 22 (1908).

[2]) Vielleicht ist die Zerlegung des Nitrosophenylhydroxylamins durch Säuren als Umkehrung der Synthese aufzufassen:

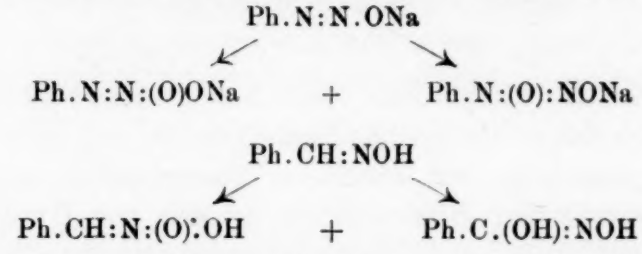
Ph.N.(NO).OH = Ph.NO + NOH [Ber. **42**, 1682 (1909)].

[3]) Ber. **33**, 1781 (1900); **34**, 2023, 2263 (1901); **35**, 3885, 4293, 4299 (1902).

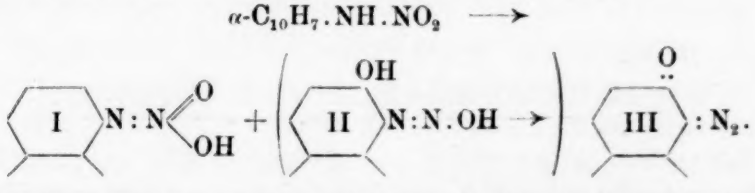
[4]) Ber. **33**, 1781 (1900); **34**, 2028, 2030 (1901)

[5]) Ber. **42**, 3569 (1909); **45**, 2055 (1912).

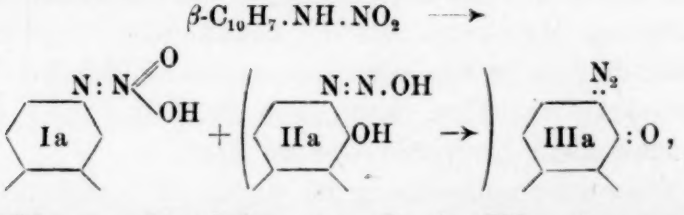
benzolsäuren und Nitrosoarylhydroxylamine — sicherlich nicht auseinander entstehen; denn eine Umlagerung ihrer Salze im einen oder anderen Sinne war nicht zu erzielen[1]):



Und ferner: Bei der Oxydation von α-Naphtyldiazotat mit Ferricyankalium[2]) entstehen gleichzeitig die Isomeren, α-Diazonaphtalinsäure und β-Oxydiazonaphtalin, letzteres in Form seines Anhydrids, des β-Naphtochinon-α-diazids:



Obwohl festgestellt wurde, daß das Natriumsalz von I in neutraler oder schwach alkalischer Lösung in III übergeht, ist es keineswegs sicher, daß dies auch unter den bei der Oxydation eingehaltenen Bedingungen der Fall ist — und zwar um so weniger, als die Oxydation von β-Naphtyldiazotat[2]) in Bezug auf die Endprodukte zwar analog verläuft:



die Überführung des Salzes von Ia in IIIa aber vergeblich angestrebt wurde. Bei der Oxydation des β-Naphtylnitramins entsteht daher IIIa unabhängig von Ia.

---

[1]) Ber. **27**, 1554 (1894); **26**, 490 (1893); **42**, 3571 (1909).
[2]) Unveröffentlichte Versuche.

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Technischen Hochschule zu Karlsruhe.

Über Umsetzungsbeeinflussungen durch Substituenten.

5. Mitteilung[1]):

Über den Einfluß von Chlor und Brom auf die Umsetzungsgeschwindigkeit des Benzylchlorids mit Natriumäthylat;

von

Hartwig Franzen und **Irene Rosenberg.**

(Eingegangen am 6. Dezember 1920.)

Vor einiger Zeit[2]) konnte der eine von uns zeigen, daß durch den Eintritt von Methyl in den Kern des Benzylchlorids seine Umsetzungsgeschwindigkeit mit Natriumäthylat erheblich gesteigert wird. Wir haben nun einige halogenierte Benzylchloride in gleicher Weise untersucht um zu sehen, in welcher Weise die Reaktion durch Halogene beeinflußt wird. Die Messungen wurden in gleicher Weise wie früher durchgeführt und k und k^1 in gleicher Weise berechnet.

o-Chlorbenzylchlorid.

Zur Verwendung kam ein Kahlbaumsches Präparat, welches durch mehrfaches Fraktionieren im Vakuum gereinigt wurde.

6	Stunden.	Verbraucht	5,6	ccm	n/10-Äthylatlsg.,	entspr.	11,2	%	Umsatz.
12	„	„	9,7	„	„	„	19,4	„	„
18	„	„	13,1	„	„	„	26,2	„	„
24	„	„	16,1	„	„	„	32,2	„	„

[1]) 4. Mitteilung: Dies. Journ. [2] **101**, 58 (1920).

[2]) Dies. Journ. [2] **97**, 82 (1918).

6	Stunden.	Verbraucht	5,6	ccm	n/10-Äthylatlsg.,	entspr.	11,2	%	Umsatz.
12	„	„	9,8	„	„	„	19,6	„	„
18	„	„	13,1	„	„	„	26,2	„	„
24	„	„	16,1	„	„	„	32,2	„	„

Mittelwerte:					k	k^1
6	Stunden	11,2	%	Umsatz	7,58	7,0
12	„	19,5	„	„	7,28	6,8
18	„	26,2	„	„	7,03	7,2
24	„	32,2	„	„	7,06	
					7,24	7,0

m-Chlorbenzylchlorid.

Der Körper wurde aus m-Chlorbenzylalkohol, welcher durch elektrolytische Reduktion von m-Chlorbenzoesäure nach Mettler erhalten worden war, durch Einwirkung von reinem Thionylchlorid bereitet. 56 g m-Chlorbenzylalkohol werden tropfenweise mit 70 g Thionylchlorid versetzt, wobei unter lebhafter Gasentwicklung Umsetzung eintritt; zur Beendigung der Reaktion wird noch $^1/_2$ Stunde auf dem siedenden Wasserbade erhitzt und dann im Vakuum zweimal destilliert. Sdp. 110 bis $111^0{}_{25\ mm}$. Ausbeute 55 g, entsprechend 87 % der berechneten.

6	Stunden.	Verbraucht	6,8	ccm	n/10-Äthylatlsg.,	entspr.	13,6	%	Umsatz.
12	„	„	11,8	„	„	„	23,6	„	„
18	„	„	15,5	„	„	„	31,0	„	„
24	„	„	18,6	„	„	„	37,2	„	„

6	Stunden.	Verbraucht	6,8	ccm	n/10-Äthylatlsg.,	entspr.	13,6	%	Umsatz.
12	„	„	11,8	„	„	„	23,6	„	„
18	„	„	15,5	„	„	„	31,0	„	„
24	„	„	18,8	„	„	„	37,6	„	„

Mittelwerte:					k	k^1
6	Stunden	13,6	%	Umsatz	9,44	9,0
12	„	23,5	„	„	9,22	8,5
18	„	31,0	„	„	9,01	8,9
24	„	37,4	„	„	8,94	
					9,15	8,8

p-Chlorbenzylchlorid.

Zur Verwendung kam ein Kahlbaumsches Präparat, welches durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Ligroin gereinigt wurde.

6	Stunden.	Verbraucht	8,6	ccm	n/10-Äthylatlsg.,	entspr.	17,2	%	Umsatz.
12	„	„	14,5	„	„	„	29,0	„	„
18	„	„	19,0	„	„	„	38,0	„	„
24	„	„	22,6	„	„	„	45,2	„	„

6	Stunden.	Verbraucht	8,6	ccm	n/10-Äthylatlsg.,	entspr.	17,2	%	Umsatz.
12	„	„	14,5	„	„	„	29,0	„	„
18	„	„	19,0	„	„	„	38,0	„	„
24	„	„	22,8	„	„	„	45,6	„	„

Mittelwerte:				k	k^1
6	Stunden	17,2 %	Umsatz	12,4	
12	„	29,0 „	„	12,2	12,1
18	„	38,0 „	„	12,2	12,2
24	„	45,4 „	„	12,5	13,2
				12,4	12,5

o-Brombenzylchlorid.

Der Körper wurde ebenso wie das m-Chlorbenzylchlorid aus nach Mettler bereitetem o-Brombenzylalkohol durch Umsetzung mit Thionylchlorid gewonnen und durch mehrfache Destillation im Vakuum gereinigt. Aus 48 g o-Brombenzylalkohol und 50 g Thionylchlorid wurden 45 g o-Brombenzylchlorid vom Sdp. 112—117°$_{17\,mm}$ erhalten, was einer Ausbeute von 85% der berechneten entspricht.

6	Stunden.	Verbraucht	5,2	ccm	n/10-Äthylatlsg.,	entspr.	10,4	%	Umsatz.
12	„	„	8,9	„	„	„	17,8	„	„
18	„	„	12,0	„	„	„	24,0	„	„
24	„	„	14,9	„	„	„	29,8	„	„

6	Stunden.	Verbraucht	5,2	ccm	n/10-Äthylatlsg.,	entspr.	10,4	%	Umsatz.
12	„	„	8,9	„	„	„	17,8	„	„
18	„	„	12,1	„	„	„	24,2	„	„
24	„	„	14,9	„	„	„	29,8	„	„

Mittelwerte:				k	k^1
6	Stunden	10,4 %	Umsatz	6,95	
12	„	17,8 „	„	6,50	6,0
18	„	24,1 „	„	6,38	6,1
24	„	29,8 „	„	6,38	6,4
				6,52	6,2

m-Brombenzylchlorid.

Auch dieser Körper wurde in gleicher Weise wie der vorhergehende aus elektrolytisch dargestelltem m-Brombenzyl-

alkohol durch Einwirkung von Thionylchlorid gewonnen. 67 g m-Brombenzylalkohol und 65 g Thionylchlorid gaben 51 g m-Brombenzylchlorid vom Sdp. $119^0{}_{18\,mm}$, was einer Ausbeute von 69% der berechneten entspricht.

6 Stunden.	Verbraucht	7,0	ccm	n/10-Äthylatlsg.,	entspr.	14,0	%	Umsatz.
12 „	„	12,0	„	„	„	24,0	„	„
18 „	„	16,0	„	„	„	32,0	„	„
24 „	„	18,9	„	„	„	37,8	„	„
6 Stunden.	Verbraucht	7,1	ccm	n/10-Äthylatlsg.,	entspr.	14,2	%	Umsatz.
12 „	„	12,0	„	„	„	24,0	„	„
18 „	„	16,0	„	„	„	32,0	„	„
24 „	„	19,3	„	„	„	38,6	„	„

Mittelwerte:				k	k^1
6 Stunden	14,1	%	Umsatz	9,85	9,2
12 „	24,1	„	„	9,52	9,2
18 „	32,0	„	„	9,42	8,9
24 „	38,2	„	„	9,25	
				9,51	9,1

Die früher für Benzylchlorid und die drei Methylbenzylchloride erhaltenen mittleren Werte (% Umsatz nach 24 Stunden und k^1) waren die folgenden:

	% Umsatz	k^1
Benzylchlorid	30,6	6,40
o-Methyl- „	52,0	16,2
m- „ „	32,4	7,14
p- „ „	40,5	10,1

und die jetzt für die halogenierten Benzylchloride ermittelten die folgenden:

	% Umsatz	k^1
o-Chlor-benzylchlorid	32,2	7,0
m- „ „	37,4	8,8
p- „ „	45,4	12,5
o-Brom- „	29,8	6,2
m- „ „	38,2	9,1

Die Zahlen zeigen zunächst, daß sowohl durch den Eintritt von Methyl als auch durch den von Chlor in die drei Kernstellungen des Benzylchlorids seine Umsetzungsgeschwindigkeit mit Natriumäthylat erhöht wird; m-ständiges Brom vergrößert sie ebenfalls, während o-ständiges sie um weniges herabsetzt. Weiter zeigen die Zahlen, daß o-ständiges Methyl die Umsetzungsgeschwindigkeit am meisten heraufsetzt, dann

folgt p-ständiges und schließlich m-ständiges, welches nur einen ganz geringen vergrößernden Einfluß ausübt. Anders ist die Sachlage bei dem Einfluß von Chlor; in diesem Falle übt p-ständiges den größten Einfluß aus, dann folgt m-ständiges und schließlich o-ständiges, dessen Einfluß geringfügig ist. Die gleiche Reihenfolge wie unter dem Einfluß von Chlor scheint auch unter dem von Brom vorhanden zu sein; wenigstens reagiert o-Brombenzylchlorid langsamer als die m-Verbindung. Beim Vergleich der mit den Chlor- und Brombenzylchloriden erhaltenen Zahlen ergibt sich, daß der Unterschied des Einflusses dieser beiden Halogene nur geringfügig ist; wenigstens gilt das für die o- und m-Stellung. Während o-ständiges Chlor die Umsetzungsgeschwindigkeit um ein geringfügiges steigert, wird sie durch o-ständiges Brom um ein geringfügiges herabgesetzt; m-ständiges Chlor und m-ständiges Brom beeinflussen jedoch in gleichem Sinne, indem beide die Reaktion ziemlich erheblich beschleunigen; bemerkenswert ist, daß m-ständiges Brom einen etwas größeren Einfluß als m-ständiges Chlor ausübt, während bei den o-ständigen Halogenen das Umgekehrte der Fall ist.

Interessant ist ein Vergleich des Einflusses der drei Substituenten, Methyl, Chlor und Brom auf die eben besprochene Umsetzung mit ihrem Einfluß auf andere Reaktionen.

In der 1. Mitteilung[1]) hat der eine von uns die Reaktionsgeschwindigkeit verschiedener substituierter Phenylhydrazine durch Zinnchlorür und Salzsäure gemessen und für den Grundkörper selbst und seine Methyl–Chlor- und Bromsubstitutionsprodukte folgende Werte (% Umsatz in 96 Stunden und k^1) erhalten:

	% Umsatz	k^1
Phenylhydrazin	16,3	0,019
o-Methyl- „	41,1	0,055
m- „ „	18,9	0,021
p- „ „	37,3	0,043
o-Chlor- „	20,8	0,023
m- „ „	12,3	0,012
p- „ „	17,8	0,020
o-Brom- „	18,8	0,017
m- „ „	12,7	0,013
p- „ „	16,7	0,018

[1]) Dies. Journ. [2] 97, 61 (1918).

Sowohl bei dieser Reaktion als auch bei der Umsetzung der Benzylchloride mit Natriumäthylat wird durch den Einfluß von Methyl die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht; auch der Einfluß der Stellung von Methyl ist in beiden Fällen der gleiche; die Reihenfolge ist o>p>m. In dem Einfluß von Chlor sind jedoch Unterschiede vorhanden. Während o- und p-ständiges Chlor die Reduktionsgeschwindigkeit des Phenylhydrazins steigert, setzt m-ständiges sie herab; bei der Umsetzung des Benzylchlorids mit Natriumäthylat übt Chlor jedoch einen ausschließlich steigernden Einfluß aus. Auch der Einfluß der Stellung von Chlor ist bei beiden Umsetzungen verschieden. Bei der ersten Reaktion ist die Reihenfolge o>p>m und bei der zweiten p>m>o. In dem Einfluß von Brom auf die beiden Umsetzungen sind ebenfalls Abweichungen bemerkbar. Auf die Reduktion des Phenylhydrazins übt Brom in allen drei Stellungen einen kleinen verzögernden Einfluß aus, während er auf die Umsetzung des Benzylchlorids mit Natriumäthylat entweder steigernd oder verzögernd ist. Auch hier ist der Einfluß der Stellung wieder verschieden; bei der ersten Reaktion ist die Reihenfolge p>o>m und bei der zweiten m>o. Die Unterschiede in der Größe des Einflusses der beiden Halogene sind bei beiden Umsetzungen nur gering.

In der der 3. Mitteilung[1]) hat der eine von uns den Einfluß verschiedener Substituenten auf die Farbe von Benzol- und Phenolpikraten gemessen. Einige der dort mitgeteilten Zahlen (Ende der Schwärzung in λ in $\mu\mu$ bei 100 mm Schichtdicke) mögen hier des besseren Vergleichs wegen aufgeführt werden:

o-Kresol	525
m- „	518
p- „	539
o-Chlor-phenol	483
m- „ „	482
p- „ „	493
o-Brom- „	484
m- „ „	483
p- „ „	496

In diesem Falle übt Methyl in allen drei Stellungen einen farbvertiefenden Einfluß aus, ebenso wie es bei den eben be-

[1]) Dies. Journ. [2] 98, 67 (1918).

sprochenen Umsetzungen in allen drei Stellungen die Reaktionsgeschwindigkeit steigert. Der Einfluß der Stellung ist bei den Pikraten p>o>m, während er bei den beiden ersten Umsetzungen o>p>m war. Chlor übt ebenso wie Methyl in allen drei Stellungen einen farbvertiefenden Einfluß aus. Bei der Reduktion des Phenylhydrazins beschleunigte Chlor in der o- und p-Stellung die Umsetzung und verzögerte sie in der m-Stellung. Bei der Umsetzung des Benzylchlorids mit Natriumäthylat übte Chlor in allen drei Stellungen einen beschleunigenden Einfluß aus. Der Einfluß der Stellung von Chlor auf die Farbe ist p>o>m, bei der Reduktion des Phenylhydrazins o>p>m und bei der Umsetzung des Benzylchlorids mit Natriumäthylat p>m>o. Ebenso wie Chlor und Methyl übt Brom in allen drei Stellungen einen farbvertiefenden Einfluß aus. Bei der Reduktion des Phenylhydrazins verzögert Brom in allen drei Stellungen die Reaktion und bei der Umsetzung des Benzylchlorids mit Natriumäthylat war sein Einfluß entweder verzögernd oder verstärkend. Der Einfluß der Stellung von Brom auf die Farbe ist p>o>m, bei der Reduktion des Phenylhydrazins p>o>m und bei der Umsetzung des Benzylchlorids mit Natriumäthylat m>o. Die Unterschiede in der Größe des Einflusses der beiden Halogene auf die Farbe sind auch wieder geringfügig.

Betrachtet man die drei Reaktionen noch einmal zusammenfassend, so ergibt sich ein Unterschied in der Beeinflussungsweise durch Methyl einerseits und durch die beiden Halogene andererseits. Methyl übt einen ausschließlich steigernden Einfluß aus, während die beiden Halogene entweder steigernd oder schwächend wirken können. Der Einfluß der Stellung von Methyl ist entweder o>p>m oder p>o>m; es übt also in der m-Stellung immer den geringsten Einfluß aus. Der Einfluß der Stellung der beiden Halogene ist entweder o>p>m oder p>o>m oder schließlich p>m>o; die beiden Halogene können also in der m-Stellung einen größeren Einfluß als in der o-Stellung ausüben.

Ergebnisse.

Die Ergebnisse der Arbeit lassen sich in folgende Sätze zusammenfassen:

1. Durch den Eintritt von Methyl und von Chlor in die drei Kernstellungen des Benzylchlorids wird seine Umsetzungsfähigkeit mit Natriumäthylat gesteigert; m-ständiges Brom steigert ebenfalls, während o-ständiges sie herabsetzt.

2. Der Einfluß der Stellung der drei Substituenten auf die Umsetzung ist beim Methyl o>p>m, beim Chlor p>m>o und beim Brom m>o.

3. Bei der Umsetzung des Benzylchlorids mit Natriumäthylat, bei der Reduktion des Phenylhydrazins mit Zinnchlorür und Salzsäure und bei den Pikraten übt Methyl einen ausschließlich reaktionssteigernden bzw. farbvertiefenden Einfluß aus, während die beiden Halogene steigernd oder hindernd wirken können.

4. Bei den drei Umsetzungen übt m-ständiges Methyl immer einen kleineren Einfluß als o- und p-ständiges aus; dagegen kann m-ständiges Halogen stärker als o-ständiges beeinflussen.

5. Die Unterschiede in dem Einfluß der beiden Halogene sind bei allen drei Umsetzungen recht geringfügig.

Mitteilung aus dem allgem. chemischen Institut der Universität Göttingen.

Über die Einwirkung von Salzsäure auf die Tetroxyde des Rutheniums und des Osmiums;

von

Heinrich Remy.

(Eingegangen am 6. Dezember 1920.)

Vor einigen Jahren berichtete J. Milbauer in dieser Zeitschrift[1]), daß das Tetroxyd des Osmiums nach seiner Untersuchung durch konzentrierte Salzsäure bei Zimmertemperatur zersetzt werde, im Gegensatz zu älteren Literaturdaten; und zwar sollte diese Zersetzung zum Osmiummonoxyd bzw. zum Dichlorid des Osmiums führen.

Die Unvereinbarkeit dieser letzteren Angabe mit früher in Gemeinschaft mit Bornemann und mit Rathsburg angestellten Versuchen veranlaßte O. Ruff, die Beobachtung Milbauers nachprüfen zu lassen. Eine Bestätigung derselben konnte nach der gleichfalls in dieser Zeitschrift[2]) veröffentlichten Mitteilung von Ruff und S. Mugdan nicht erzielt werden; vielmehr blieb nicht nur das verwandte Osmiumtetroxyd, sondern auch das Rutheniumtetroxyd, das zum Vergleich herangezogen wurde, weil es allenfalls als Verunreinigung des von Milbauer benutzten Osmiumtetroxyds hätte in Betracht kommen können, bei den unter Ruffs Leitung unternommenen Versuchen völlig unzersetzt (soweit es nicht durch den angewandten Gasstrom in die vorgelegte Kaliumjodidlösung hinübergeführt war).

Gelegentlich einer von mir in Angriff genommenen Untersuchung über die Verbindungen des Rutheniums[3]) fand ich

[1]) Dies. Journ. [2] **96**, 188 (1917).
[2]) Dies. Journ. [2] **98**, 143 (1918).
[3]) Z. f. anorg. u. allgem. Chem. **113**, 229 (1920).

jedoch, daß Ruthentetroxyd zweifellos durch konzentrierte Salzsäure bereits bei Zimmertemperatur vollkommen zersetzt werden kann. Dies schien zunächst mit den Beobachtungen Ruffs und Mugdans in unvereinbarem Gegensatz zu stehen, weshalb ich mich zu einer Nachprüfung unter sorgfältiger Beobachtung der Versuchsbedingungen entschloß. Da die Untersuchung dieser Autoren sich vorwiegend auf das Tetroxyd des Osmiums bezieht, wandte ich mich diesem zum genaueren Studium der in Frage kommenden Faktoren zu, wobei ich auf die Reinheit der zur Reaktion verwandten Stoffe mein besonderes Augenmerk richtete.

Die Untersuchung hat ergeben, daß die Einwirkung der Salzsäure auf das Osmiumtetroxyd erheblich von deren **Konzentration** abhängig ist. Durch Salzsäure vom spez. Gewicht $> 1{,}160$ wird Osmiumtetroxyd bei Zimmertemperatur mit merklicher Geschwindigkeit unter Chlorentwicklung zersetzt. Hierbei geht jedoch das Osmium nicht in den **zwei**wertigen Zustand über, wie Milbauer behauptet, sondern in den **vier**wertigen. Die Zersetzung erfolgt auch bei Verwendung reinster Materialien; zudem ist die Anwesenheit auch größerer Mengen der hauptsächlich in Frage kommenden Verunreinigungen ohne Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Eine erhebliche Erhöhung der Zersetzungsgeschwindigkeit läßt sich dagegen durch weitere Steigerung der Salzsäurekonzentration erzielen. Bei Verwendung einer Salzsäure vom spez. Gewicht 1,190 geht die Reaktion selbst bei Null Grad mit beträchtlicher Geschwindigkeit vonstatten.

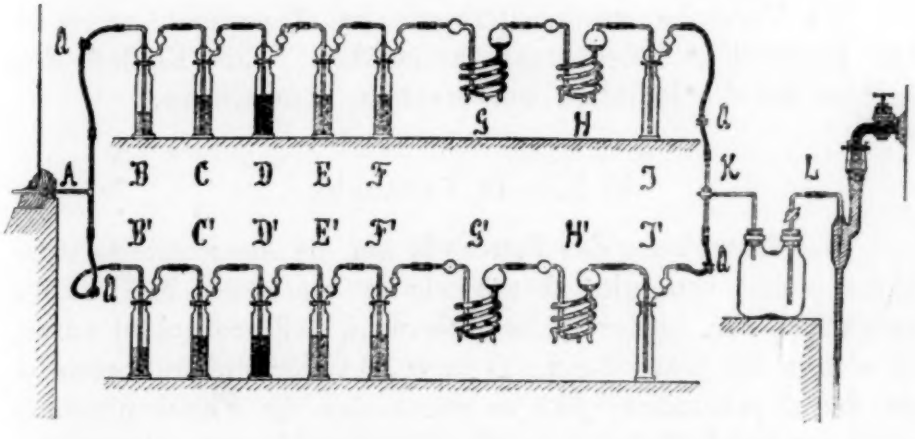
Die Angabe Milbauers, daß Osmiumtetroxyd durch konzentrierte Salzsäure bei Zimmertemperatur zersetzt wird, ist also dahingehend zu präzisieren, daß die Zersetzung durch Salzsäure vom spez. Gewicht 1,160 und mehr erfolgt. Der von Milbauer abweichende Befund Ruffs und Mugdans findet darin seine Erklärung, daß diese, wie Herr Prof. Ruff auf meine Anfrage mir freundlicherweise brieflich mitteilte, zu ihren Versuchen eine Salzsäure vom spez. Gewicht 1,124 benutzt haben. Bezüglich des entstehenden Reaktionsproduktes ist die Angabe Milbauers in dem oben von mir angegebenen Sinne richtig zu stellen.

Noch leichter als das Osmiumtetroxyd wird das Tetroxyd des Rutheniums durch Salzsäure zerlegt[1]); jedoch geht in diesem Falle die Reduktion (ebenso wie in der Hitze) bis zur dritten Ladungsstufe des Metalls.

Experimenteller Teil.

a) Apparatur.

Die von mir benutzte Apparatur, welche sich von der Milbauers nur durch einige zweckmäßige Abänderungen, die aber auf den Reaktionsmechanismus ohne Einfluß sind, unterscheidet, ist in der nachstehenden Figur skizziert.



Die Drechselschen Waschflaschen *C* bis *F* enthielten je 50 ccm konzentrierte Salzsäure, in *B* befanden sich 20 ccm Wasser, in die Winklerschlangen *G* und *H* wurden je 5 ccm 5 prozentige Kaliumjodidlösung gegeben. Von *L* aus wurde mittels Wasserstrahlpumpe frische Außenluft durchgesaugt, weshalb das Zuleitungsrohr *A* durch eine Bohrung des Fensterrahmens hindurchgeführt war. Die Regulierung des Luftstromes erfolgte durch die Schraubenquetschhähne *Q*. In die Flasche *D* wurde zu der Salzsäure das zu untersuchende Osmiumtetroxyd gegeben. Dem Beispiele Milbauers folgend, baute ich eine

---

[1]) Hierüber wird demnächst in anderem Zusammenhange berichtet werden.

zweite Reihe B' bis H' auf, benutzte diese aber nicht wie jener zur gleichzeitigen Ausführung blinder Kontrollversuche (ohne Zusatz von Osmiumtetroxyd), sondern ich benutzte beide Reihen meist gleichzeitig für die Untersuchung der Tetroxydzersetzung, nachdem eine größere Anzahl von blinden Versuchen vorher, und zwar in beiden Reihen angestellt worden war. Natürlich standen die Flaschenreihen, die in der Figur übereinander gezeichnet sind, auf dem Arbeitstisch nebeneinander. Um nach Belieben die eine oder die andere Reihe oder beide gleichzeitig an die Saugpumpe anschließen zu können, war bei K ein Dreiweghahn angebracht. Die leeren Flaschen J und J' dienten als Sicherheitsflaschen, um einen Verlust von möglichenfalls überspritzender Kaliumjodidlösung zu verhindern.

Die Versuche wurden teilweise bei Tageslicht, teilweise bei künstlicher Beleuchtung ausgeführt. Ein Einfluß des Lichtes auf die Reaktion war nicht zu konstatieren.

b) Blinde Versuche.

Die Einwirkung des Tetroxyds auf die konzentrierte Salzsäure wurde von mir, ebenso wie es von seiten Milbauers geschehen war, in der Weise untersucht, daß beobachtet wurde, ob sich in der Waschflasche D (bzw. D') Chlor bildete. Letzteres ist daran erkennbar, daß es durch den die Flaschenbatterie passierenden Luftstrom in die Winklerschlangen übergeführt wird und dortselbst die äquivalente Menge Jod in Freiheit setzt. Es wird jedoch auch in den blinden Versuchen etwas Jod ausgeschieden. Dies beruht offenbar darauf, daß die durch den Luftstrom mitgeführten Salzsäuredämpfe Jodwasserstoff freimachen, der dann durch den Luftsauerstoff allmählich oxydiert wird. Wenn diese Annahme richtig ist, muß die Menge des in einer bestimmten Zeit ausgeschiedenen Jods von der Konzentration der vorgeschalteten Salzsäure abhängig sein. Dies ist tatsächlich der Fall, wie die folgende Tabelle 1 zeigt, in der die jeweils von dem in Freiheit gesetzten Jod verbrauchten Quantitäten einer 0,10021 normalen Natriumthiosulfatlösung angeführt sind.

Tabelle 1.

Versuchs-Nr.	Temperatur ° C	Durchschnittliche Blasenzahl pro Minute	Versuchsdauer in Stunden	Verbrauchte Thiosulfatlösung in ccm	ccm Thiosulfatlösg. pro Stunde	ccm Thiosulfatlösg. pro 1000 Luftblasen	Bemerkungen
1 a	23	ca. 40	4	0,81	0,20	0,08	
b	„	ca. 50	„	1,04	0,26	0,09	
2 a	23	32	$5^1/_2$	1,10	0,20	0,10	
b	„	43	„	0,82	0,15	0,06	
3 a	22	28	4	0,08	0,02	0,01	Flasche *F* enthielt statt Salzsäure konzentrierte Schwefelsäure
b	„	19	„	0,10	0,025	0,02	
4 a	21	49	6	0,70	0,12	0,04	Wie 3 a
b	„	47	„	0,09	0,015	0,005	In Flasche *D'* frische konz. Salzsäure eingefüllt
5 a	21	36	4	0,13	0,03	0,015	In Flasche *D* frische konz. Salzsäure, in Flasche *F* Salzsäure wie früher
b	„	32	„	0,04	0,01	0,005	
6 a	20	99	4	0,21	0,05	0,01	
b	„	96	„	0,63	0,13	0,03	In Flasche *D'* und *E'* frische konz. Salzsäure eingefüllt

Unter a und b sind die mit den beiden korrespondierenden Reihen der Apparatur erhaltenen Ergebnisse eingetragen. Soweit nichts anderes bemerkt, wurden die in den einzelnen Flaschen befindlichen Lösungen zwischen den aufeinanderfolgenden blinden Versuchen nicht ausgewechselt.

Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß bei frisch eingefüllter Salzsäure (vom spez. Gewicht 1,175 bei 21° C) ganz bedeutend mehr Jod in Freiheit gesetzt wurde, als wenn die Salzsäure infolge Luftdurchleitens sich bereits verdünnt hatte. Nach ungefähr zehnstündigem Durchleiten hat sich die Salzsäurekonzentration so weit vermindert, daß die Einwirkung der Säuredämpfe auf die Kaliumjodidlösung praktisch außer acht gelassen werden kann. Auch Einschalten einer Flasche mit frischer Salzsäure bei *D* ändert daran nichts Wesentliches (Versuch 4 b

und 5 a), wenngleich die Einschaltung mehrerer Flaschen mit frischer Salzsäure eine merkliche Steigerung der Jodausscheidung herbeiführt (Versuch 6 b).

Für die Versuche mit Tetroxyd folgte hieraus, daß zur Vermeidung von erheblichen Fehlern in der Ermittlung des aus der Salzsäure in Freiheit gesetzten Chlors keine zu konzentrierte Säure sich in den Flaschen *C*, *E* und *F* befinden durfte. Es wurde daher entweder bei jedem Versuch so lange Luft durch diese Flaschen geleitet, bis die vorgelegte Kaliumjodidlösung keine nennenswerte Jodausscheidung mehr erkennen ließ, oder es wurde von vornherein in diese Flaschen eine so weit mit Wasser verdünnte Salzsäure gegeben, daß eine Jodauscheidung durch (mittelbare) Wirkung von Säuredämpfen nicht in Frage kommen konnte.

c) Versuche mit Osmiumtetroxyd.

Versuch 7.

Annähernd 0,56 g[1]) reines, krystallisiertes Osmiumtetroxyd wurde in Flasche *D* gegeben, 50 ccm konzentrierte Salzsäure (spez. Gewicht 1,175 bei 21° C) zugefügt und Luft durchgeleitet.

Die Geschwindigkeit des Luftstromes betrug bei diesem und den folgenden Versuchen ca. 40—50 Blasen pro Minute.

Die Auflösung in der Salzsäure erfolgte sehr langsam; dabei färbte sich die Flüssigkeit in der Flasche *D* erst ganz schwach gelb, später orange, allmählich wurde auch die Salzsäure in Flasche *E* schwach gelb, die in *F* dagegen wurde nicht erkennbar gefärbt.

Folgende Tabelle 2 gibt eine Übersicht über die in den vorgelegten Winklerschlangen ausgeschiedenen Jodmengen[2])

---

[1]) Die Zahl bezieht sich auf die abgewogene Menge. Wegen der Flüchtigkeit des Tetroxyds geht bei der Überführung aus dem Wägeglas in das Reaktionsgefäß ein merklicher Teil verloren, falls keine besonderen Einrichtungen zur Verhinderung dieses Verlustes getroffen sind. Die wirklich in das Reaktionsgefäß gebrachte Menge betrug in diesem Versuch 0,5403 g (vgl. weiter unten).

[2]) Wenn sich in der ersten Winklerschlange Jodat gebildet hatte, wurde die darin befindliche Lösung vor der Titration in 50 ccm angesäuerte Kaliumjodidlösung fließen gelassen.

bzw. die diesen entsprechenden Quantitäten der zu ihrer Titration verwandten 0,10021 normalen Thiosulfatlösung.

Tabelle 2.

Dauer des Luftdurchleitens	Versuchs-temperatur	Verbrauchte Thiosulfatlösung
$6^1/_2$ Stunden	18°	73,70 ccm
weitere 6 „	„	6,81 „
Nach $10^1/_2$ stündigem Stehen über Nacht		
weitere 6 Stunden	„	3,62 „
„ 6 „	„	0,20 „
Nach 12 stündigem Stehen über Nacht		
weitere 6 Stunden	„	0,23 „
„ 4 „	„	0,13 „
		84,69 ccm
Die nach dem Versuch hinterbliebenen Lösungen verbrauchten noch		0,15 ccm
Gesamtverbrauch		84,84 ccm

Man sieht, daß in den ersten Stunden mehr als das Tausendfache der in den blinden Versuchen ausgeschiedenen Jodmenge in Freiheit gesetzt wurde, ein Zeichen, daß sich in der Tat durch Reaktion des Tetroxyds mit der Salzsäure Chlor gebildet hatte. In den Flaschen *D* und *E* ließ sich nach Auseinandernehmen der Apparatur überhaupt kein unverändertes Tetroxyd mehr nachweisen. Nur der Inhalt der Flasche *F* roch ganz schwach nach Osmiumtetroxyd und schied (nach Verdünnen) auf Zusatz von Kaliumjodidlösung noch etwas Jod aus, 0,15 ccm der Thiosulfatlösung entsprechend.

Versuch 8.

Da die zu dem vorangehenden Versuch verwandte Salzsäure mit 10 prozent. Ammoniumrhodanidlösung eine, wenn auch äußerst schwache Eisenreaktion gab, wurde von jetzt an nur noch aus Kochsalz und reiner Schwefelsäure frisch hergestellte Salzsäure benutzt. Im vorliegenden Versuche wurden

zu 50 ccm einer solchen Säure vom spez. Gewicht 1,190 bei 18° C zwei sehr schön ausgebildete und vollkommen durchsichtige Krystalle von Osmiumtetroxyd (= 0,14 g) gegeben. Dieselben lösten sich in der hochkonzentrierten Säure schnell auf unter Bildung einer intensiv gelben Lösung. Die Flaschen *C*, *E* und *F* enthielten die gleiche reine Salzsäure, jedoch mit 10 ccm destilliertem Wasser verdünnt. Über die Zersetzung des Tetroxyds gibt folgende Tabelle 3 Auskunft. Nach Auseinandernehmen der Apparatur waren nur noch Spuren von Osmiumtetroxyd in den Flaschen nachweisbar (weniger als 2 Tropfen der Thiosulfatlösung entsprechend).

Tabelle 3.

Dauer des Luftdurchleitens	Versuchstemperatur	Verbrauchte Thiosulfatlösung
6 Stunden	18,5°	20,87 ccm
weitere 4 „	19°	0,13 „
„ 2 „	19°	0,11 „
	Insgesamt	21,11 ccm

Wie aus diesem Versuch hervorgeht, tritt die Zersetzung auch bei Verwendung reinsten Materials ein. Deutlich ist sogar eine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit gegenüber dem vorhergehenden Versuch eingetreten. Es lag nahe, diese auf die größere Konzentration der Salzsäure zurückzuführen.

Versuche 9 und 10.

Um diese Annahme auf ihre Richtigkeit zu prüfen, wurde nunmehr auch die Einwirkung von Osmiumtetroxyd auf Salzsäure vom spez. Gewicht 1,160 und 1,140 untersucht. Dieselbe war aus frisch bereiteter reiner Salzsäure durch entsprechendes Verdünnen mit Wasser hergestellt. Die Waschflaschen *C*, *E* und *F* bzw. *C'*, *E'* und *F'* enthielten in diesem Falle Salzsäure der gleichen Konzentration wie *D* bzw. *D'*.

Tabelle 4.

Versuch 9. Angewandt 0,24 g OsO_4 Spez. Gew. der Salzsäure = 1,160 (bei 18°) Verbrauchte Thiosulfatlösung	Versuchstemperatur	Dauer des Luftdurchleitens	Versuch 10. Angewandt 0,18 g OsO_4 Spez. Gew. der Salzsäure = 1,140 (bei 18°) Verbrauchte Thiosulfatlösung
1,56 ccm	18,5°	3 Stdn.	0,00 ccm
6,57 „	19°	weitere 3 „	0,03 „
5,17 „	18°	„ 3½ „	0,02 „
1,52 „	18°	„ 3 „	0,21 „

Die Tabelle und ihr Vergleich mit den Tabellen 2 und 3 erweist klar die Abhängigkeit der Zersetzungsgeschwindigkeit von der Salzsäurekonzentration. Während die Zersetzung des Tetroxyds durch Salzsäure vom spez. Gewicht 1,190 nach 6 Stunden praktisch beendet ist, erfordert die Zersetzung durch Salzsäure vom spez. Gewicht 1,175 mehr als das Doppelte dieser Zeit; durch Salzsäure vom spez. Gewicht 1,160 ist nach 12 Stunden noch nicht die Hälfte[1]) des Tetroxyds zersetzt und durch Salzsäure vom spez. Gewicht 1,140 tritt innerhalb der gleichen Zeit keine merkliche Zersetzung mehr ein.

Versuch 11.

Obgleich auf möglichste Reinheit der in den Versuchen 8 bis 10 verwandten Substanzen besonderes Augenmerk gerichtet war, wurden doch noch Versuche angestellt, um zu ermitteln, ob etwa die Salze des Eisens oder des Ammoniums (von denen minimale Spuren als Verunreinigungen selbst der frisch hergestellten Salzsäure hätten in Betracht kommen können, obgleich sie analytisch nicht nachweisbar waren) katalytisch beschleunigend auf den in Frage stehenden Prozeß einwirken.

[1]) Der Zersetzung von 0,24 g Osmiumtetroxyd würde, da das Osmium in die vierte Ladungsstufe übergeht (vgl. weiter unten), ein Verbrauch von 37,6 ccm Thiosulfatlösung entsprechen, während insgesamt erst 14,82 ccm verbraucht sind.

0,13 g Osmiumtetroxyd wurden zu 50 ccm frisch hergestellter Salzsäure vom spez. Gewicht 1,165 (bei 18°) gegeben und in der gleichen Anordnung wie sonst Luft durchgeleitet.

Nach 2 Stunden wurden verbraucht (Versuchstemperatur = 18°): 0,56 ccm Thiosulfatlösung. Jetzt wurde eine Prise Ammoniumchlorid zu der Lösung in Flasche *D* hinzugefügt.

Verbrauch nach weiteren 2 Stunden (Versuchstemperatur = 18°): 1,06 ccm Thiosulfatlösung. Dann wurde $9^1/_2$ Stunden über Nacht ruhig stehen gelassen, darauf wieder Luft durchgeleitet.

Verbrauch nach weiteren
6 Stunden (Versuchstemperatur = 18°): 4,65 ccm Thiosulfatlösung.
6 „ („ = 19°): 1,98 „ „
2 „ („ = 19°): 0,53 „ „

Auch hier ist, selbst nach 27 Stunden, noch nicht die Hälfte des Tetroxyds zersetzt[1]) und eine Beschleunigung der Reaktion durch das zugesetzte Ammoniumchlorid, wie der Vergleich mit Versuch 9 lehrt, nicht zu konstatieren.

Versuch 12.

Ebensowenig konnte eine Salzsäure vom spez. Gew. 1,140, die mit Osmiumtetroxyd nicht reagierte (nach dreistündigem Luftdurchleiten bei 18°: Verbrauch 0,00 ccm Thiosulfatlösung), durch Zusatz von Eisenchlorid zur Reaktion angeregt werden (nach Zusatz von Eisenchlorid und weiter dreistündigem Luftdurchleiten bei 18°: Verbrauch 0,00 ccm Thiosulfatlösung).

Versuch 13.

Ein anderer Teil der im Anfang von Versuch 12 verwandten Salzsäure wurde nicht mit Eisenchlorid versetzt, sondern mit Salzsäuregas gesättigt. Als darauf wieder Luft durchgeleitet wurde, gab die Lösung eine bedeutende Menge Chlor ab. Bei diesem Versuch wurde folgendermaßen verfahren:

In die etwa 0,07 g Osmiumtetroxyd enthaltende Salzsäure der Flasche *D* (vom spez. Gewicht 1,140), die auch nach fünf-

[1]) Insgesamt sind 8,78 ccm Thiosulfatlösung verbraucht. Der völligen Zersetzung der verwandten Substanzmenge würden 20 ccm entsprechen (vgl. die vorige Anm.).

stündigem Luftdurchleiten (bei 18—19°) noch keine Jodausscheidung hervorgerufen hatte, wurde aus Kochsalz und reiner Schwefelsäure bereitetes Salzsäuregas eingeleitet, das eine Waschflasche mit reiner konzentrierter Schwefelsäure passiert hatte. Die Flaschen *E* und *F* blieben hierbei vorgeschaltet, ebenso eine Winklerschlange. Die Flaschen *D*, *E* und *F* wurden durch Eiswasser gekühlt. Nach $^1/_2$ stündigem Einleiten eines ziemlich kräftigen Chlorwasserstoffstromes wurde die in der vorgeschalteten Schlange befindliche Kaliumjodidlösung titriert: Verbrauch 0,06 ccm Thiosulfatlösung. Nun wurde, während die Apparatur genau wie bei den früheren Untersuchungen zusammengesetzt war, nur daß die Flaschen *D*, *E* und *F* in Eiswasser standen, 3 Stunden lang Luft durchgeleitet. Alsbald nach Einschalten des Luftstromes erfolgte erhebliche Jodausscheidung. Nach Verlauf der 3 Stunden betrug die zur Entfärbung benötigte Thiosulfatmenge 10,22 ccm der verwandten Lösung. Nach elfstündigem Stehen über Nacht und weiter noch sechsstündigem Luftdurchsaugen (bei 18°) wurde noch eine 0,47 ccm Thiosulfatlösung entsprechende Jodmenge in Freiheit gesetzt. Die Salzsäure in den Waschflaschen *E* und *F* enthielt nach dem Auseinandernehmen der Apparatur nur noch Spuren unzersetzten Osmiumtetroxyds, in Flasche *D* war solches überhaupt nicht mehr nachweisbar.

Dieser Versuch zeigt besonders deutlich, daß es für die Osmiumtetroxydzersetzung nur auf die Konzentration der Salzsäure ankommt. In derselben Lösung, die zunächst keine Spur von Tetroxydzersetzung aufweist, wird nach Sättigen mit Salzsäuregas (das in seinem Reinheitsgrad vollkommen dem vorher zur Darstellung der bereits in der Apparatur befindlichen Salzsäurelösungen verwandten entspricht) das Tetroxyd im Verlauf weniger Stunden, selbst bei der Temperatur des schmelzenden Eises, vollständig zersetzt.

Die Oxydationsstufe, in die das Osmium bei der Reaktion des Tetroxyds mit der Salzsäure übergeführt wird, ergibt sich aus der bei diesem Prozeß durch ein bestimmtes Quantum Osmiumtetroxyd in Freiheit gesetzte Chlormenge. Um das

Verhältnis der letzteren zu jenem zu ermitteln, wurde der Betrag des in Versuch 7 tatsächlich angewandten[1]) Osmiumtetroxyds dadurch genauer bestimmt, daß aus der nach diesem Versuch hinterbliebenen salzsauren Lösung das Osmium durch Zusatz von Kalilauge als Hydroxyd gefällt und letzteres nach dem von Ruff und Bornemann[2]) ausgearbeiteten Verfahren mit Kaliumpermanganat titriert wurde. Hieraus ergab sich das Quantum des zu dem Versuch verwandten Tetroxyds zu 0,5403 g. Diese Menge müßte beim Übergang in die fünfte Ladungsstufe eine **63,45 ccm** der verwandten (1,0021 normalen) Thiosulfatlösung äquivalente Chlormenge aus der Salzsäure in Freiheit setzen; ein Verbrauch von **84,65 ccm** Thiosulfatlösung entspräche dem Übergang des Osmiums in die vierte und ein solcher von **105,8 ccm** dem in die dritte Ladungsstufe. Der Verbrauch von **84,84 ccm** Thiosulfatlösung in Versuch 7 (wovon noch ein Geringes für die Oxydation der Kaliumjodidlösung durch den Luftsauerstoff gemäß den Versuchen 1—6 in Abzug zu bringen ist) zeigt demnach, daß das Osmium durch die Salzsäure in die vierte Ladungsstufe übergeführt wurde. Dieser Ladungsänderung entsprechen innerhalb der Versuchsfehler auch die im 8. und 13. Versuch verbrauchten Thiosulfatmengen. Die anderen Versuche, die nicht bis zur vollständigen Zersetzung des Tetroxyds durchgeführt wurden, lassen sich zur Berechnung der Ladungsänderung naturgemäß nicht heranziehen. Ich beabsichtige, den vorliegenden Befund bezüglich der Oxydationsstufe, in welche das Osmium bei der Reaktion des Tetroxyds mit der Salzsäure übergeht, noch durch eine eingehendere Untersuchung des hierbei gebildeten Produktes, das wohl als eine wasserlösliche Form des Osmechlorids oder wahrscheinlicher als eine komplexe Chloroosmesäure anzusprechen sein wird, sicherzustellen.

---

[1]) Vgl. die Anm. 1 S. 346.

[2]) Z. f. anorg. Chem. **65**, 439 (1910).